

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年1月3日 (03.01.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/000811 A1

(51) 国際特許分類: C09D 11/00,
C09B 47/20, B41M 5/00, B41J 2/01

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/06248

(22) 国際出願日: 2002年6月21日 (21.06.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-189982 2001年6月22日 (22.06.2001) JP
特願2001-190214 2001年6月22日 (22.06.2001) JP
特願2001-190215 2001年6月22日 (22.06.2001) JP
特願2001-190216 2001年6月22日 (22.06.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士写真フィルム株式会社 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒250-0123 神奈川県 南足柄市中沼210番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 立石 桂一 (TATEISHI, Keiichi) [JP/JP]; 〒250-0123 神奈川県 南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内 Kanagawa (JP). 野呂 正樹 (NORO, Masaki) [JP/JP]; 〒250-0123 神奈川県 南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内 Kanagawa (JP). 矢吹 嘉治 (YABUKI, Yoshiharu) [JP/JP]; 〒250-0123 神奈川県 南

足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内 Kanagawa (JP). 大松 禎 (OMATSU, Tadashi) [JP/JP]; 〒250-0123 神奈川県 南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都 港区 赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PI, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COLORED IMAGE-FORMING COMPOSITIONS CONTAINING PHTHALOCYANINE COMPOUND, INKS, INKJET INKS, INKJET RECORDING METHOD AND METHOD OF IMPROVING TOLERANCE TO DECOLORATION DUE TO OZONE GAS

(54) 発明の名称: フタロシアニン化合物を含有する着色画像形成組成物、インク、インクジェット用インク、インクジェット記録方法及びオゾンガス褪色耐性の改良方法

(57) Abstract: Inks characterized by containing at least one compound selected from among phthalocyanine compounds represented by the general formulae (I), (II), (III) and (IV) have absorption properties with an excellent color reproducibility as a primary color colorant and sufficient fastness against light, heat, moisture and active gases in the surroundings. Thus, these inks can provide colored images and colored materials being excellent in color hue and fastness. They are usable in, for example, printing ink compositions for inkjetting and the like, ink sheets to be used in thermal transfer image-forming materials, electrophotographic toners, various coloring compositions such as coloring compositions for color filters to be used in LCD, PDP and CCD and liquid dyes for various fibers, etc.

[続葉有]



(57) 要約:

一般式 (I)、(II)、(III)、および (IV) で表されるフタロシアニン化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物を含有することを特徴とするインクは、三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有するので、色相と堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与える。インクジェットなどの印刷用のインク組成物、感熱転写型画像形成材料におけるインクシート、電子写真用のトナー、LCD、PDPやCCDで用いられるカラーフィルター用着色組成物、各種繊維の染色の為の染色液などの各種着色組成物に用いることができる。

明 細 書

フタロシアニン化合物を含有する着色画像形成組成物、インク、インクジェット用インク、インクジェット記録方法及びオゾンガス褪色耐性の改良方法

<技術分野>

本発明は、新規なフタロシアニン化合物及び該化合物を含む着色画像形成組成物、特にシアン色インクジェット用油溶性インク、インクジェット記録方法並びにインクジェット記録の利用による画像記録物のオゾンガス褪色耐性（以後オゾンガス耐性ともいう）の改良方法に関する。

<背景技術>

近年、着色画像形成材料としては、特にカラー画像を形成するための材料が主流であり、具体的には、インクジェット方式の記録材料、感熱転写方式の記録材料、電子写真方式の記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等が盛んに利用されている。また、撮影機器では CCD などの撮像素子において、ディスプレイでは LCD や PDP において、カラー画像を記録・再現するためにカラーフィルターが使用されている。これらのカラー画像記録材料やカラーフィルターでは、フルカラー画像を再現あるいは記録する為に、いわゆる加法混色法や減法混色法の 3 原色の色素（染料や顔料）が使用されているが、好ましい色再現域を実現出来る吸収特性を有し、且つさまざまな使用条件、環境条件に耐えうる堅牢な色素がないのが実状であり、改善が強く望まれている。

インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音が少ないこと、更にカラー記録が容易であることから、急速に普及し、更に発展しつつある。インクジェット記録方法には、連続的に液滴を飛翔させるコンティニュアス方式と画像情報信号に応じて液滴を飛翔させるオンデマンド方式が有り、その吐出方式にはピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出さ

せる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。また、インクジェット用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶解型）インクが用いられる。

このようなインクジェット用インクに用いられる色素に対しては、溶剤に対する溶解性あるいは分散性が良好なこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、環境中の活性ガス（ NO_x 、オゾン等の酸化性ガスの他 SO_x など）に対して堅牢であること、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、更には、安価に入手できることが要求されている。

特に、良好なシアン色相を有し、光、湿度、熱に対して堅牢な色素であること、中でも多孔質の白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に印字する際には環境中のオゾンなどの酸化性ガスに対して堅牢であることが強く望まれている。

電子写真方式を利用したカラーコピー、カラーレーザープリンターにおいては、一般に樹脂粒子中に着色材を分散させたトナーが広く用いられている。カラートナーに要求される性能として、好ましい色再現域を実現出来る吸収特性、特に **O v e r h e a d P r o j e c t o r**（以下OHP）で使用される際に問題となる高い透過性（透明性）、及び使用される環境条件下における各種堅牢性が挙げられる。顔料を着色材として粒子に分散させたトナーが特開昭62-157051号、同62-255956号及び特開平6-118715号に開示されているが、これらのトナーは耐光性には優れるが、不溶性であるため凝集しやすく、着色層の透明性の低下や透過色の色相変化が問題となる。一方、染料を着色材として使用したトナーが特開平3-276161号、同7-209912号、同8-12

3085号に開示されているが、これらのトナーは逆に透明性が高く、色相変化はないものの、耐光性に問題がある。

感熱転写記録は、装置が小型で低コスト化が可能なこと、操作や保守が容易であること、更にランニングコストが安いこと等の利点を有している。感熱転写記録で使用する色素に要求される性能として、好ましい色再現域を実現出来る吸収特性、熱転写性と転写後の定着性の両立、熱安定性、得られた画像の各種堅牢性が挙げられるが、従来知られていた色素ではこれらの性能をすべて満足するものはない。例えば定着性と耐光性を改良する目的から、熱拡散性色素を予め受像材料中に添加した遷移金属イオンによってキレート形成させる感熱転写記録材料及び画像形成方法が特開昭60-2398号等で提案されているが、形成されるキレート色素の吸収特性は不満足なレベルであり、遷移金属を使用することによる環境上の問題もある。

カラーフィルタは高い透明性が必要とされるために、染料を用いて着色する染色法と呼ばれる方法が行われてきた。たとえば、被染色性のフォトレジストをパターン露光、現像することによりパターンを形成し、次いでフィルタ色の染料で染色する方法を全フィルタ色について順次繰り返すことにより、カラーフィルタを製造することができる。染色法の他にも米国特許4,808,501号や特開平6-35182号などに記載されたポジ型レジストを用いる方法によってもカラーフィルタを製造することができる。これらの方法は、染料を使用するために透過率が高く、カラーフィルタの光学特性は優れているが、耐光性や耐熱性等に限界があり、諸耐性に優れ、かつ透明性の高い色素が望まれていた。一方、染料の代わりに耐光性や耐熱性が優れる有機顔料が用いる方法が広く知られているが、顔料を用いたカラーフィルタでは染料のような光学特性を得ることは困難であった。

上記の各用途で使用する色素には、共通して次のような性質を具備している必要がある。即ち、色再現性上好ましい吸収特性を有すること、使用される環境条

件下における堅牢性、例えば耐光性、耐熱性、耐湿性、オゾンなどの酸化性ガスに対する耐性、その他亜硫酸ガスなどの耐薬品堅牢性が良好であること、モル吸光計数が大きいこと等である。

これまでシアニン色素としては、殆どの場合、色相と光堅牢性に優れたフタロシアニン化合物が使用されているが、酸化性ガス、特にオゾンに対しては十分な堅牢性を有していないので改良が望まれている。

インクジェット用インクに用いられるシアンの色素骨格としてはフタロシアニンやトリフェニルメタンの構造のものが代表的である。なお、本明細書中に記載の“Pc”はフタロシアニン骨格を意味する。

最も広範囲に報告され、利用されている代表的なフタロシアニン化合物としては、以下の①～⑥で分類されるフタロシアニン誘導体が挙げられる。

① Direct Blue 86又はDirect Blue 87のような銅フタロシアニン化合物[例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{Na})_n$: $m=1\sim 4$ の混合物]

② Direct Blue 199及び特開昭62-190273号、特開昭63-28690号、特開昭63-306075号、特開昭63-306076号、特開平2-131983号、特開平3-122171号、特開平3-200883号、特開平7-138511号等に記載のフタロシアニン化合物[例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{Na})_m(\text{SO}_2\text{NH}_2)_n$: $m+n=1\sim 4$ の混合物（以下Pcはフタロシアニン骨格を意味する）]

③ 特開昭63-210175号、特開昭63-37176号、特開昭63-304071号、特開平5-171085号、WO 00/08102号等に記載のフタロシアニン色素[例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{CO}_2\text{H})_m(\text{CONR}_1\text{R}_2)_n$: $m+n$

$n = 0 \sim 4$ の数]

④ 特開昭59-30874号、特開平1-126381号、特開平1-190770号、特開平6-16982号、特開平7-82499号、特開平8-34942号、特開平8-60053号、特開平8-113745号、特開平8-310116号、特開平10-140063号、特開平10-298463号、特開平11-29729号、特開平11-320921号、EP173476A2号、EP468649A1号、EP559309A2号、EP596383A1号、DE3411476号、US6086955号、WO 99/13009号、GB2341868A号等に記載のフタロシアニン色素[例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{H})_m(\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2)_n$: $m+n=0\sim4$ の数、且つ、 $m\neq 0$]

⑤ 特開昭60-208365号、特開昭61-2772号、特開平6-57653号、特開平8-60052号、特開平8-295819号、特開平10-130517号、特開平11-72614号、特表平11-515047号、特表平11-515048号、EP196901A2号、WO 95/29208号、WO 98/49239号、WO 98/49240号、WO 99/50363号、WO 99/67334号等に記載のフタロシアニン色素[例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{H})_1(\text{SO}_2\text{NH}_2)_m(\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2)_n$: $1+m+n=0\sim4$ の数]

⑥ 特開昭59-22967号、特開昭61-185576号、特開平1-95093号、特開平3-195783号、EP649881A1号、WO 00/08101号、WO 00/08103号等に記載のフタロシアニン色素[例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2)_n$: $n=1\sim5$ の数]

ところで、現在一般に広く用いられているDirect Blue 87又はDirect Blue 199に代表されるフタロシアニン色素については、一般に知られているマゼンタ色素やイエロー色素に比べ耐光性に優れるという特徴が

ある。

しかしながら、フタロシアニン色素は酸性条件下ではグリーン味の色相であり、シアンインクには不適當である。そのためこれらの色素をシアンインクとして用いる場合は中性からアルカリ性の条件下で使用するのが最も適している。しかしながら、インクが中性からアルカリ性でも、用いる被記録材料が酸性紙である場合印刷物の色相が大きく変化する可能性がある。

さらに、昨今環境問題として取りあげられることの多い酸化窒素ガスやオゾン等の酸化性ガスによってもグリーン味に変色及び消色し、同時に印字濃度も低下してしまう。

一方、トリフェニルメタン染料及び／又は顔料については、色相は良好であるが、耐光性、耐オゾンガス性等において非常に劣る。

今後、使用分野が拡大して、広告等の展示物に広く使用されると、光や環境中の活性ガスに曝される場合が多くなるため、特に良好な色相を有し、光堅牢性および環境中の活性ガス（ NO_x 、オゾン等の酸化性ガスの他 SO_x など）堅牢性に優れた色素及びインク組成物がますます強く望まれるようになっている。

しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たすシアン色素（例えば、フタロシアニン色素）及びシアンインクの開発は困難を伴うことであって、いまだに要請を満たす色素及びインクは得られていない状況にある。

これまで、オゾンガス耐性を付与したフタロシアニン色素としては、特開平3-103484号、特開平4-39365号、特開2000-303009号等が開示されているが、いずれも色相と光及び酸化性ガスに対する堅牢性を両立させるには至っていないのが現状であり、シアンインクで、まだ市場の要求を充分

に満足する製品を提供するには至っていない。

<発明の開示>

本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の目的は、

(1) 三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有する新規な着色剤(染料や顔料)を提供すること、

(2) 色相と堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与える、インクジェットなどの印刷用のインク、感熱記録材料におけるインクシート、電子写真用のカラートナー、LCD、PDPなどのディスプレイやCCDなどの撮像素子で用いられるカラーフィルターなどの各種 着色組成物を提供すること、

(3) 特に、該フタロシアニン化合物誘導体の使用により良好な色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができる、インクジェット用インク及びインクジェット記録方法を提供すること、及び

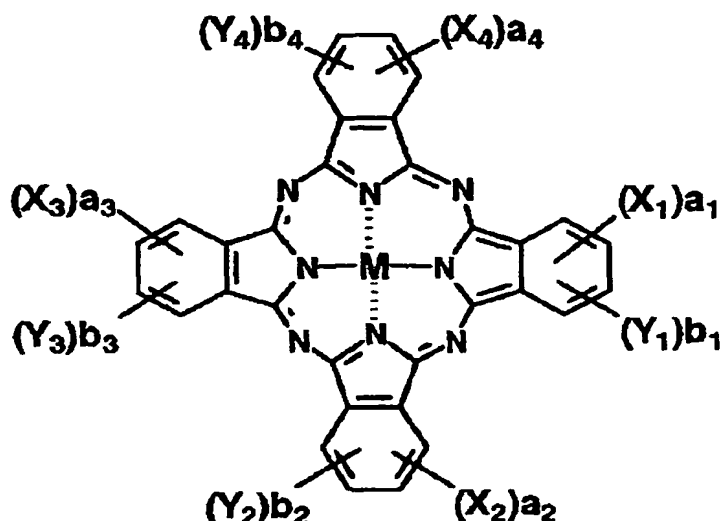
(4) 上記のインクジェット記録方法を利用することによって、画像記録物のオゾンガス 褪色耐性を向上させる画像堅牢化方法を提供することを目的とする。

本発明者らは、良好な色相と光堅牢性及びガス堅牢性(特に、オゾンガス)の高いフタロシアニン化合物誘導体を詳細に検討したところ、従来知られていない特定の色素構造(特定の置換基種を特定の置換位置に特定の置換基数導入)を有する下記一般式(I)、(II)、(III)、および(IV)で表されるフタロシアニン化合物により、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、上記の本発明の課題は、下記的手段によって達せられる。

(1) . 下記一般式(I)、(II)、(III)、および(IV)で表されるフタロシアニン化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物を含有することを特徴とするイン

ク。

一般式 (I)



一般式 (I) 中、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 はそれぞれ独立に、 $-SO-Z$ 及び／または $-SO_2-Z$ を表す。ここで Z は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

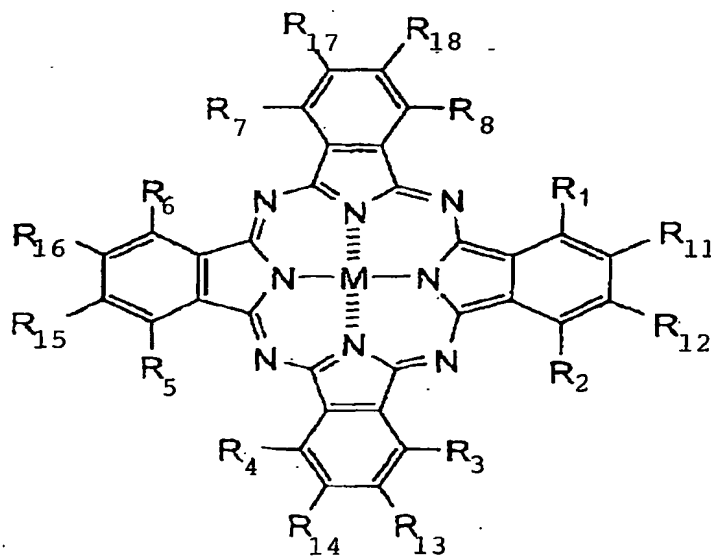
Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基又はアシル基を表す。これらの基は、さらに置換基を有していてもよい。

ただし、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 の少なくとも1つは、炭素数2以上の置換基を表し、且つ、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 で表される置換基の炭素数の総和が8以上である。

$a_1 \sim a_4$ 、 $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ $X_1 \sim X_4$ 、 $Y_1 \sim Y_4$ の置換基数を表し、 $a_1 \sim a_4$ は、それぞれ独立に0～4の整数を表すが、すべてが同時に0になることはない。 $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ独立に0～4の整数を表す。

Mは、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。

一般式 (II)



一般式 (II) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ

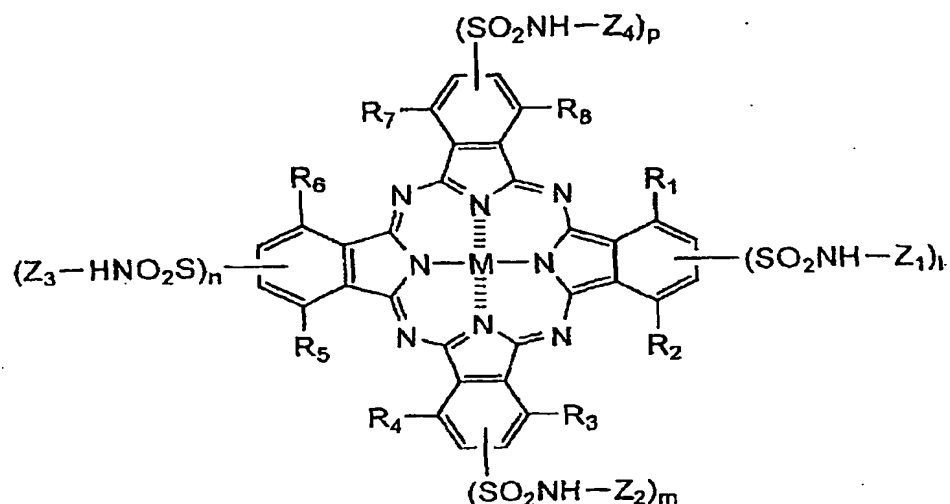
基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、またはアシル基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。

R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 及び R_{18} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または置換スルファモイル基を表す。

但し、 R_{11} と R_{12} 、 R_{13} と R_{14} 、 R_{15} と R_{16} 、及び R_{17} と R_{18} の各々につき、少なくともいずれか一方が置換スルファモイル基を表し、且つ 4 個以上存在する置換スルファモイル基のうち少なくとも 1 つは、炭素数 2 以上の置換基を有する。かつ、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 及び R_{18} で表される置換基の炭素数の総和は、8 以上である。

M は、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物、または金属ハロゲン化物を表す。

一般式 (III)



一般式(III)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、またはアシル基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。

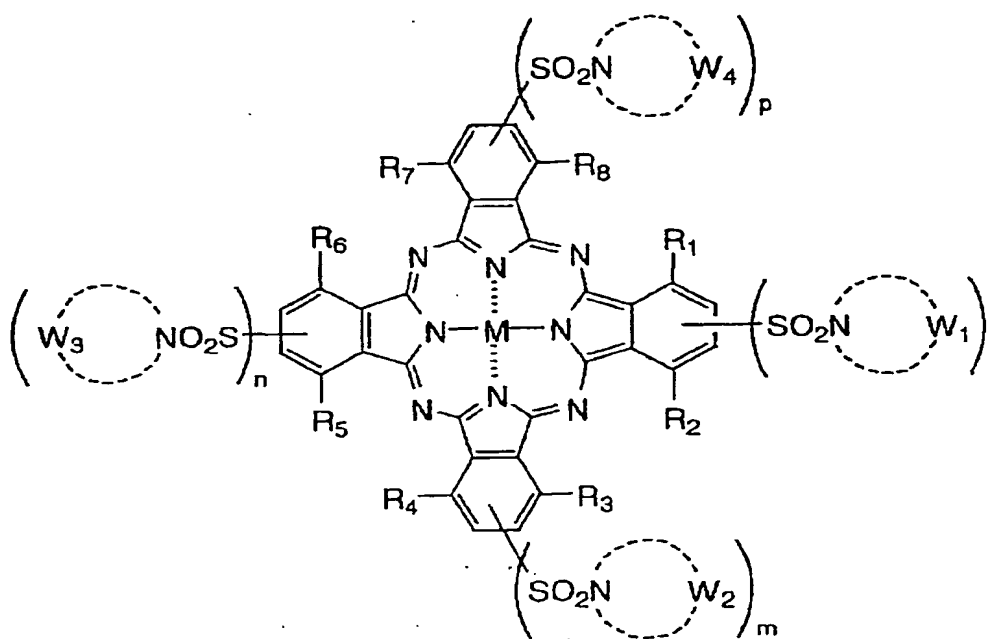
Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 の少な

くとも1つは、炭素数2以上の置換基を有し、且つ、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 に置換した置換基の炭素数の総和が8以上である。

l 、 m 、 n 、及び p は、それぞれ独立に、1または2の整数を表す。

M は、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物、またはハロゲン化物を表す。

一般式 (IV)



一般式 (IV) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、

アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、またはアシル基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。

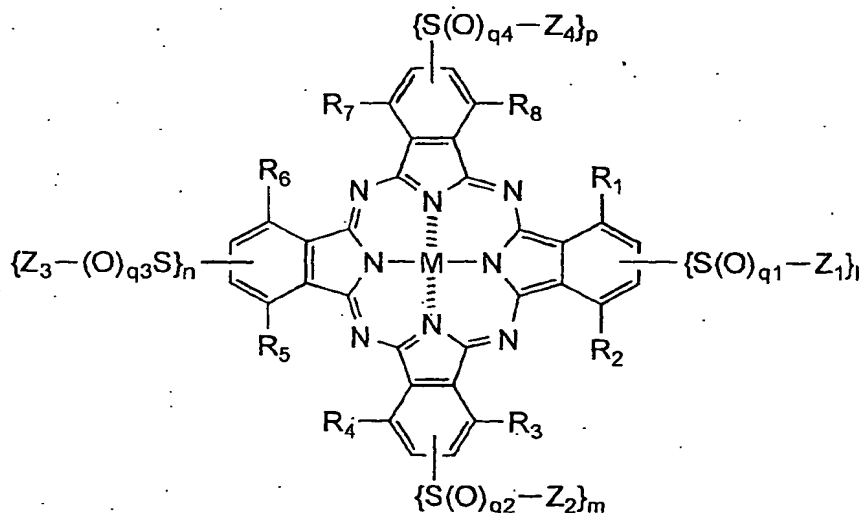
W_1 、 W_2 、 W_3 及び W_4 は、それぞれ独立に、含窒素ヘテロ環あるいは該ヘテロ環と他の環との縮合環を形成するのに必要な原子群を表す。但し、 W_1 、 W_2 、 W_3 及び W_4 から形成されるヘテロ環の少なくとも1つは、炭素数2以上の置換基を有し、かつ、 W_1 、 W_2 、 W_3 及び W_4 で表される基にさらに置換した置換基の炭素数の総和が8以上である。

l 、 m 、 n 、 p は、それぞれ独立に、1または2の整数を表す。

M は、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物、または金属ハロゲン化物を表す。

(2) 前記一般式 (I)、(II)、(III)、および (IV) で表される化合物が、それぞれ下記一般式 (V)、(VI)、(VII)、および (VIII) で表される化合物であることを特徴とする上記 (1) に記載のインク。

一般式 (V)



一般式 (V) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基又はアシル基を表す。これらの基は、さらに置換基を有していてもよい。

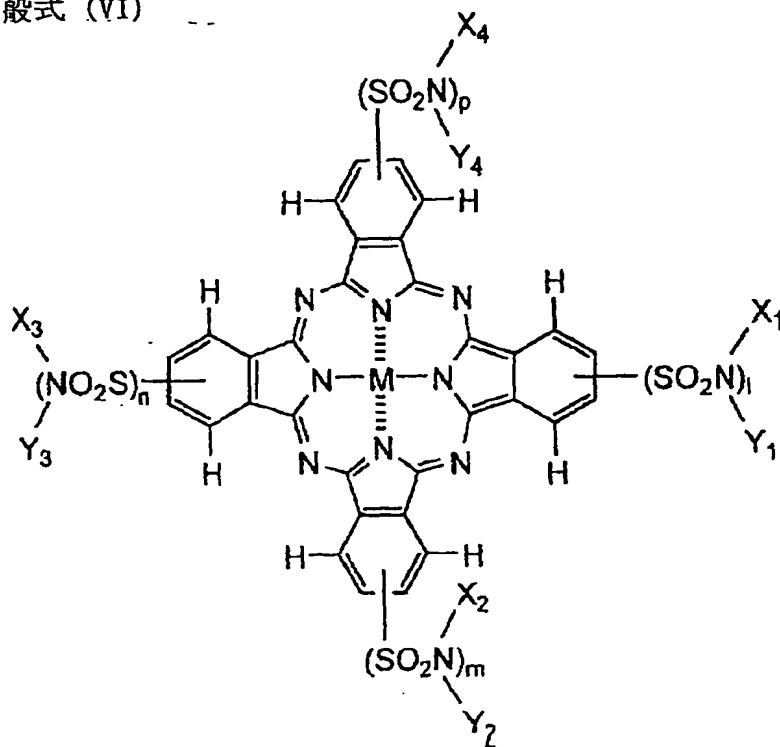
Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

ただし、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 の少なくとも1つは、炭素数2以上の置換基を表し、且つ、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 で表される置換基の炭素数の総和が8以上である。

l 、 m 、 n 、 p 、 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 はそれぞれ独立に、1または2の整数を表す。

Mは、一般式(I)の場合と同義である。

一般式 (VI)



一般式 (VI) 中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、及び X_4 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

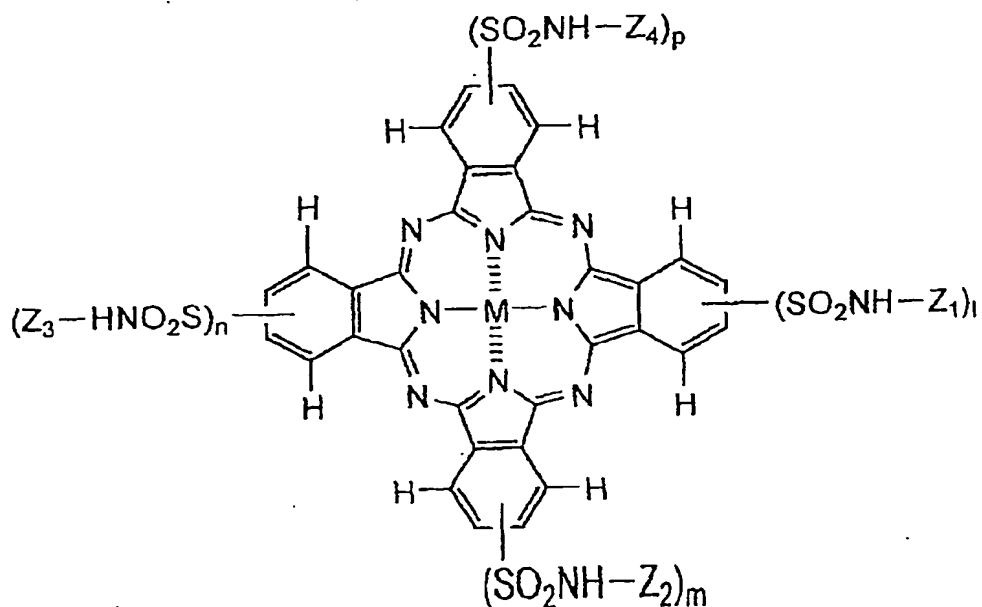
Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、及び Y_4 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基またはアリール基を表す。

ただし、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 の少なくとも1つは、炭素数2以上の置換基を表し、且つ、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 で表される置換基の炭素数の総和が8以上である。

Mは、一般式 (II) のMと同義である。

l、m、n、p は、それぞれ独立に、1または2の整数を表す。

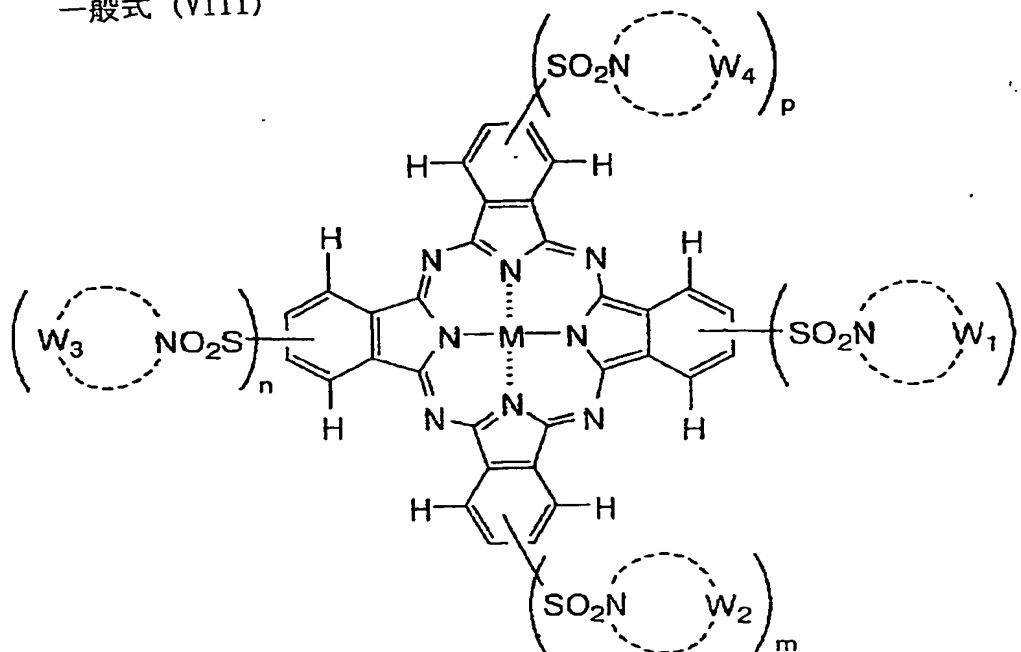
一般式 (VII)



一般式 (VII) 中、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 の少なくとも 1 つは、炭素数 2 以上の置換基を有し、且つ、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 に置換した置換基の炭素数の総和が 8 以上である。

M は、一般式 (III) の M と同義である。 l 、 m 、 n 、及び p は、それぞれ独立に、1 または 2 の整数を表す。

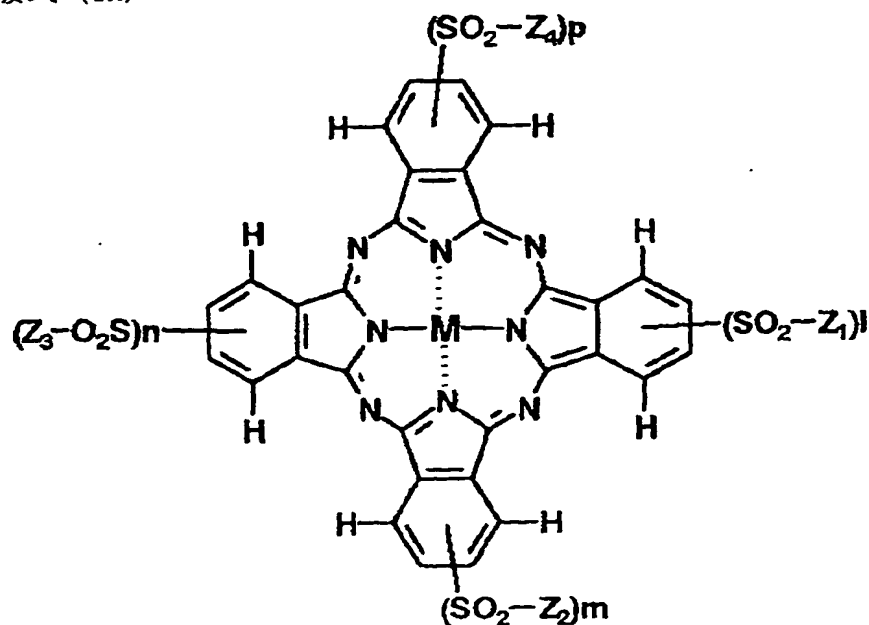
一般式 (VIII)



一般式 (VIII) 中、 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 、 l 、 m 、 n 、 p 及び M は、それぞれ上記一般式 (IV) における W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 、 l 、 m 、 n 、 p 及び M と同義である。

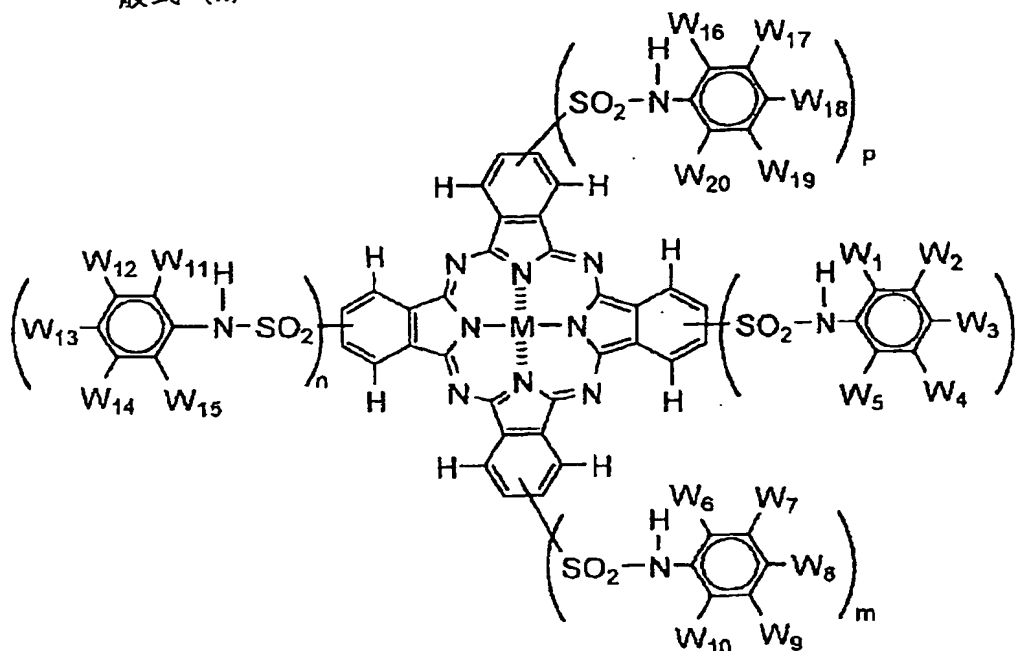
(3) . 前記一般式 (I)、(II)、(III)、および (IV) で表される化合物が、それぞれ下記一般式 (IX)、(X)、(XI)、および (XII) で表される化合物であることを特徴とする上記 (1) に記載のインク。

一般式 (IX)



一般式 (IX) 中、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。ただし、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 の少なくとも1つは、炭素数2以上の置換基を表し、且つ、フタロシアニン化合物一分子あたり、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 で表される置換基の炭素数の総和が8以上である。 l 、 m 、 n 、 p 及び M は、一般式 (V) の場合と同義である。

一般式 (X)



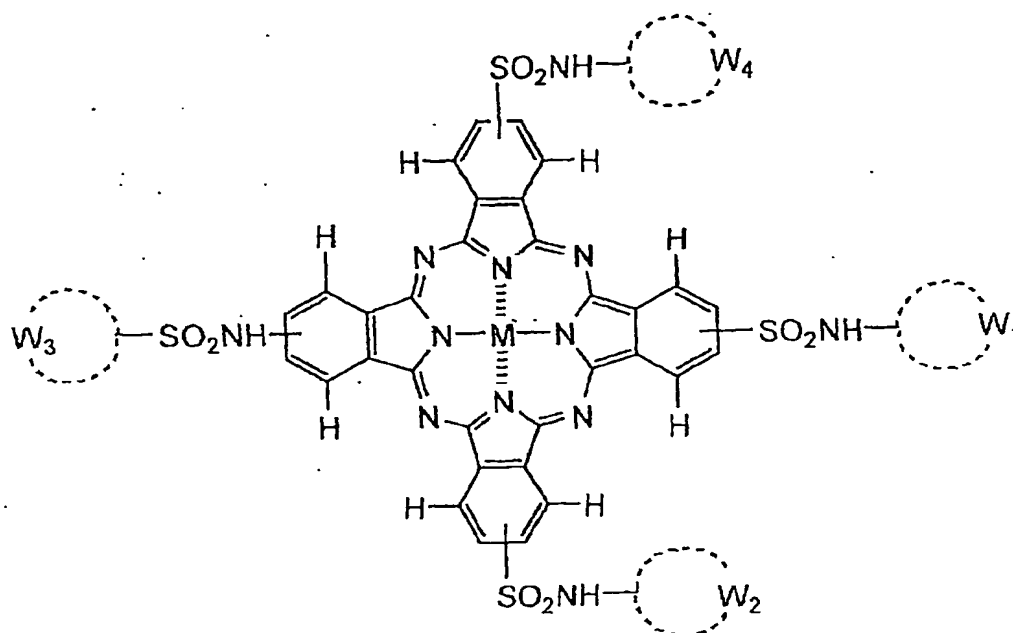
一般式 (X) 中、 $W_1 \sim W_{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリアル基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アミド基、アリアルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリアルオキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基又はアシル基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。

但し、 $W_1 \sim W_5$ 、 $W_6 \sim W_{10}$ 、 $W_{11} \sim W_{15}$ 、及び $W_{16} \sim W_{20}$ の各々につき、いずれか一つは、炭素数 2 以上の置換基であり、且つ、 $W_1 \sim W_{20}$ で表される置換基の炭素数の総和が 8 以上である。

M 、 l 、 m 、 n 及び p は、それぞれ上記一般式 (VI) における M 、 l 、 m 、 n

及び p と同義である。

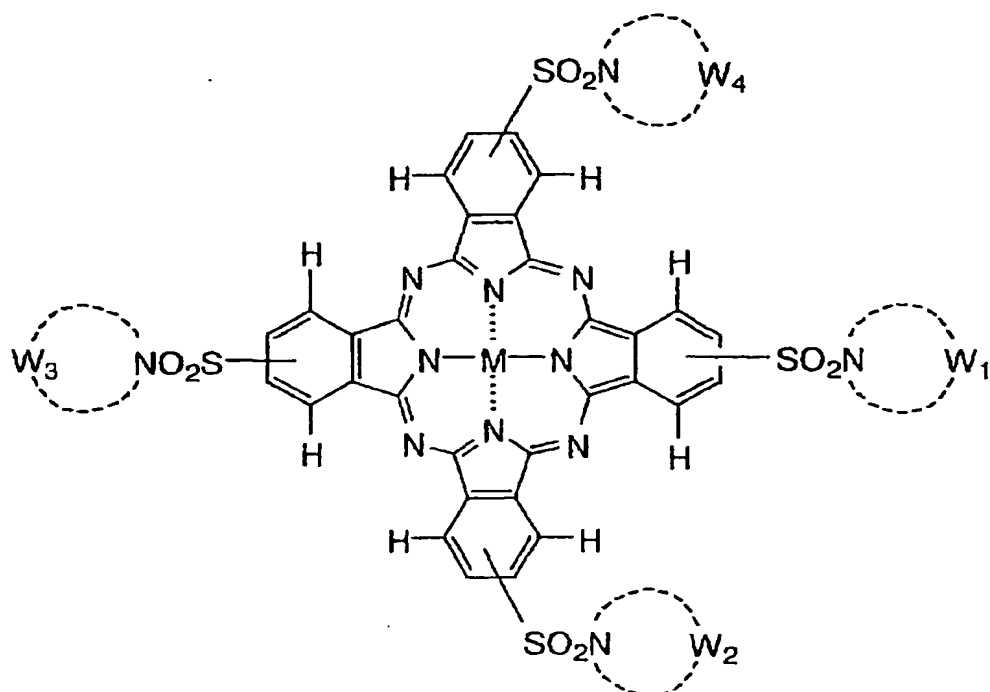
一般式 (XI)



一般式 (XI) 中、 W_1 、 W_2 、 W_3 、及び W_4 は、それぞれ独立に、5～6員含窒素ヘテロ環あるいは該ヘテロ環と他の環との縮合環を形成するのに必要な原子群を表す。但し、 W_1 、 W_2 、 W_3 、及び／又は W_4 が、6員含窒素ヘテロ環あるいは該ヘテロ環と他の環と縮合環を形成する原子群である場合、6員含窒素ヘテロ環あるいは縮合環を構成する窒素原子数は1個または2個である。原子群 W_1 、 W_2 、 W_3 、及び W_4 から形成される5～6員含窒素ヘテロ環あるいは該ヘテロ環と他の環との縮合環の少なくとも1つは、炭素数2以上の置換基を有し、且つ、 W_1 、 W_2 、 W_3 、及び W_4 に置換した置換基の炭素数の総和が8以上である。

Mは、一般式 (VII) のMと同義である。

一般式 (XII)



一般式 (XII) 中、 W_1 、 W_2 、 W_3 及び W_4 は、それぞれ独立に、5～6 員含窒素ヘテロ環あるいは該ヘテロ環と他の環との縮合環を形成するのに必要な原子群を表す。但し、 W_1 、 W_2 、 W_3 及び W_4 から形成されるヘテロ環あるいは該ヘテロ環と他の環との縮合環の少なくとも 1 つは、炭素数 2 以上の置換基を有し、かつ、 W_1 、 W_2 、 W_3 及び W_4 で表される基にさらに置換した置換基の炭素数の総和が 8 以上である。

M は、上記一般式 (I) における M と同義である。

(4) . 前記インクの 100 質量部中に前記 (I) ～ (XII) で表される化合物を 0.2 質量部以上 10 質量部以下含有する上記 (1) ～ (3) のいずれかに記載のインク。

(5) . 上記 (1) ～ (4) のいずれかに記載のインクがインクジェット記録用

インクであることを特徴とするインク。

(6)． 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受像層を有する受像材料上に、上記(5)に記載のインクジェット記録用インクを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

(7)． 上記(5)に記載のインクジェット用インクを用いて画像形成することにより、着色画像材料のオゾンガス耐性を改良するオゾンガス耐性改良方法。

(8)． 前記一般式(IX)、(X)および(XI)、のいずれかで表されることを特徴とするフタロシアニン化合物。

(9)． 前記一般式(IX)の Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 が、それぞれ $-A_1-L_1-A_2-Q$ で表され、 A_1 および A_2 はそれぞれ置換または無置換アルキレン基であり、 L_1 は2価の連結基であり、 Q はアルコキシ基であることを特徴とする上記(8)に記載のフタロシアニン化合物。

(10)． 前記一般式(IX)の L_1 が $-SO_2NH-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-SO_2-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-SO_2-$ または $-O-$ である上記(9)に記載のフタロシアニン化合物。

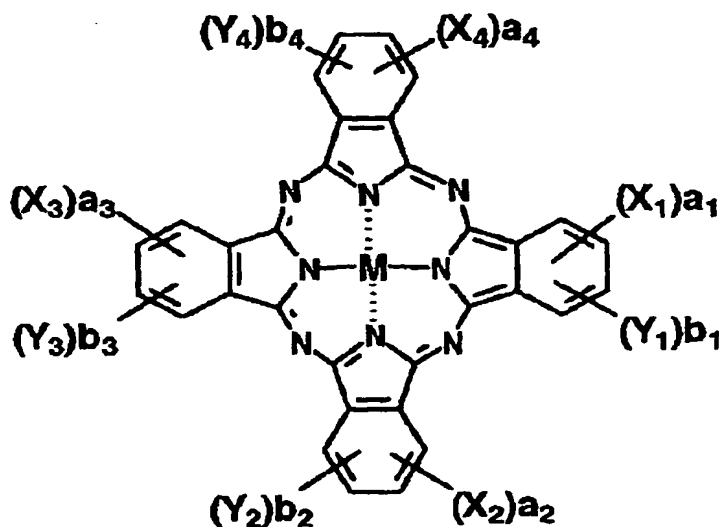
<発明を実施するための最良の形態>

以下に本発明について詳細に説明する。

[フタロシアニン化合物]

まず、本発明の一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物について詳細に説明する。なお、該フタロシアニン化合物は、油溶性であるためイオン性親水性基を分子内に有しない。

一般式 (I)



前記一般式 (I) において、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基又はアシル基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。

中でも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基およびアルコキシカルボニル基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 はそれぞれ独立に、 $-SO-Z$ 及び/または $-SO_2-Z$ を表し、好ましくは $-SO_2-Z$ である。

Z はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、特に置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換のアルキル基、置換のアリール基、置換のヘテロ環基が最も好ましい。

X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 の少なくとも 1 つは、炭素数 2 以上の置換基を表し、且つ、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 で表される置換基の炭素数の総和が 8 以上である。

その中でも、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 の少なくとも 1 つが、炭素数 3 以上の置換基を表し、且つ、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 で表される置換基の炭素数の総和が 8 以上であることが好ましく、更に、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 が、炭素数 2 以上の置換基を表し、且つ、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 で表される置換基の炭素数の総和が 8 以上であることが特に好ましく、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 が、炭素数 2 以上の置換基を表し、且つ、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 で表される置換基の和が、炭素数 10 以上の置換基であることが最も好ましい。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 及び Z が更に置換基を有することが可能な基は、以下に挙げたような置換基を更に有してもよい。

ハロゲン原子 (例えば、塩素原子、臭素原子)、炭素数 1～12 の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素数 7～18 のアラルキル基、炭素数 2～12 のアルケニル

基、炭素数2～12の直鎖または分岐鎖アルキニル基、炭素数3～12の側鎖を有しても良いシクロアルキル基またはシクロアルケニル基（以上、具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、2-メタンスルホニルエチル、3-フェノキシプロピル、トリフルオロメチル、シクロペンチルなどの各基）、アリール基（例えば、フェニル、4-*t*-ブチルフェニル、2, 4-ジ-*t*-アミルフェニルなどの各基）、ヘテロ環基（例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリルなどの各基）、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキルオキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシなどの各基）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-*t*-ブチルオキシカルバモイルフェノキシなどの各基）、アシルアミノ基（例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-（3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ）ブタンアミドなどの各基）、アルキルアミノ基（例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノなどの各基）、アニリノ基（例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノなどの各基）、ウレイド基（例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、N, N-ジブチルウレイドなどの各基）、スルファモイルアミノ基（例えば、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ基）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-*t*-オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ）、アルキルオキシカルボニルアミノ基（例えば、メトキシカルボニルアミノ）、スルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、*p*-トルエンスルホンアミド、オクタデカンなどの各基）、カルバモイル基（例えば、N-エチルカルバモイル、N, N-ジブチルカルバモイルなどの各基）、スルファモイル基（例えば、N-エチルスルファモイル、N, N-ジプロピルスルファモイル、N, N-ジエチルスルファモイルなどの各基）、スルホニル基（例えば、メタンスルホニル、オクタンズルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニルなどの各基）、アルキルオ

キシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニルなどの各基）、ヘテロ環オキシ基（例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシなどの各基）、アゾ基（例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾなどの各基）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ基）、カルバモイルオキシ基（例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシなどの各基）、シリルオキシ基（例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシなどの各基）、アリールオキシカルボニルアミノ基（例えば、フェノキシカルボニルアミノ）、イミド基（例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミドなどの各基）、ヘテロ環チオ基（例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2, 4-ジ-フェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオなどの各基）、スルフィニル基（例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル基）、ホスホリル基（例えば、フェノキシホスホリル、オクチルオキシホスホリル、フェニルホスホリルなどの各基）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル基）、アシル基（例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイルなどの各基）が挙げられる。

$a_1 \sim a_4$ 、 $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ $X_1 \sim X_4$ 、 $Y_1 \sim Y_4$ の置換基数を表し、 $a_1 \sim a_4$ は、それぞれ独立に0～4の整数を表す。 $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ独立に0～4の整数を表す。ただし、 $a_1 \sim a_4$ のすべてが同時に0となることはない。 $a_1 \sim a_4$ はそれぞれ1または2が好ましく、特に1が好ましい。

a_1 、 b_1 は、 $a_1 + b_1 = 4$ の関係を満たすそれぞれ独立の0～4の整数を表し、特に好ましいのは、 a_1 が1または2を表し、 b_1 が3または2を表す組み合わせであり、その中でも a_1 が1を表し、 b_1 が3を表す組み合わせが最も好ましい。

a_2 、 b_2 は、 $a_2 + b_2 = 4$ の関係を満たすそれぞれ独立の0～4の整数を

表し、特に好ましいのは、 a_2 が1または2を表し、 b_2 が3または2を表す組み合わせであり、その中でも a_2 が1を表し、 b_2 が3を表す組み合わせが最も好ましい。

a_3 、 b_3 は、 $a_3 + b_3 = 4$ の関係を満たすそれぞれ独立の0～4の整数を表し、特に好ましいのは、 a_3 が1または2を表し、 b_3 が3または2を表す組み合わせであり、その中でも a_3 が1を表し、 b_3 が3を表す組み合わせが最も好ましい。

a_4 、 b_4 は、 $a_4 + b_4 = 4$ の関係を満たすそれぞれ独立の0～4の整数を表し、特に好ましいのは、 a_4 が1または2を表し、 b_4 が3または2を表す組み合わせであり、その中でも a_4 が1を表し、 b_4 が3を表す組み合わせが最も好ましい。

Mは、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。好ましいMとしては、水素原子、及びLi、Na、K、Mg、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi等の金属元素が挙げられる。酸化物としては、VO、GeO等が挙げられる。また、水酸化物としては、 $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 等が挙げられる。さらに、ハロゲン化物としては、 AlCl_3 、 SiCl_4 、 VCl_3 、 VCl_4 、 FeCl_3 、 GaCl_3 、 ZrCl_4 等が挙げられる。なかでも特に、Cu、Ni、Zn、Al等が好ましく、Cuが最も好ましい。

また、L（2価の連結基）を介してPc（フタロシアニン環）が2量体（例えば、 $\text{Pc}-\text{M}-\text{L}-\text{M}-\text{Pc}$ ）または3量体を形成してもよく、その時のMはそれぞれ同一であっても異なるものであってもよい。

Lで表される2価の連結基は、オキシ基（ $-\text{O}-$ ）、チオ基（ $-\text{S}-$ ）、カルボ

ニル基 ($-\text{CO}-$)、スルホニル基 ($-\text{SO}_2-$)、イミノ基 ($-\text{NH}-$)、メチレン基 ($-\text{CH}_2-$)、及びこれらを組み合わせて形成される基が好ましい。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。アルキル基は、炭素原子数が 1～12 のアルキル基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、およびハロゲン原子が含まれる。アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピルおよび 4-スルホブチルが含まれる。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。シクロアルキル基としては、炭素原子数が 5～12 のシクロアルキル基が好ましい。シクロアルキル基の例には、シクロヘキシル基が含まれる。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 が表すアルケニル基には、置換基を有するアルケニル基および無置換のアルケニル基が含まれる。アルケニル基としては、炭素原子数が 2～12 のアルケニル基が好ましい。アルケニル基の例には、ビニル基、アリル基等が含まれる。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 が表すアラルキル基としては、置換基を有するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含まれる。アラルキル基としては、炭素原子数が 7～12 のアラルキル基が好ましい。アラルキル基の例には、ベンジル基、および 2-フェネチル基が含まれる。

Y₁、Y₂、Y₃ 及び Y₄ が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。アリール基としては、炭素原子数が 6～12 のアリール基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子及びアルキルアミノ基が含まれる。アリール基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニルおよび m-（3-スルホプロピルアミノ）フェニルなどの各基が含まれる。

Y₁、Y₂、Y₃ 及び Y₄ が表すヘテロ環基には、置換基を有するヘテロ環基および無置換のヘテロ環基が含まれる。ヘテロ環基としては、5員または6員環のヘテロ環基が好ましい。ヘテロ環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基および 2-フリル基が含まれる。

Y₁、Y₂、Y₃ 及び Y₄ が表すアルキルアミノ基には、置換基を有するアルキルアミノ基および無置換のアルキルアミノ基が含まれる。アルキルアミノ基としては、炭素原子数 1～6 のアルキルアミノ基が好ましい。アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。

Y₁、Y₂、Y₃ 及び Y₄ が表すアルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。アルコキシ基としては、炭素原子数が 1～12 のアルコキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基及びヒドロキシル基が含まれる。アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および 3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

Y₁、Y₂、Y₃ 及び Y₄ が表すアリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。アリールオキシ基としては、炭素原子数が 6～12 のアリールオキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基が含まれる。アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキ

シフェノキシ基およびオーメトキシフェノキシ基が含まれる。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 が表すアミド基には、置換基を有するアミド基および無置換のアミド基が含まれる。アミド基としては、炭素原子数が 2～12 のアミド基が好ましい。アミド基の例には、アセトアミド基、プロピオンアミド基、ベンズアミド基および 3, 5-ジスルホベンズアミド基が含まれる。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 が表すアリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基が含まれる。アリールアミノ基としては、炭素原子数が 6～12 のアリールアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲン原子が含まれる。アリールアミノ基の例としては、アニリノ基および 2-クロロアニリノ基が含まれる。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 が表すウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。ウレイド基としては、炭素原子数が 1～12 のウレイド基が好ましい。置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3, 3-ジメチルウレイド基および 3-フェニルウレイド基が含まれる。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 が表すスルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基および無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイルアミノ基の例には、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 が表すアルキルチオ基には、置換基を有するアルキルチオ基および無置換のアルキルチオ基が含まれる。アルキルチオ基としては、炭素原子数が 1～12 のアルキルチオ基が好ましい。アルキルチオ基の例には、メチルチオ基およびエチルチオ基が含まれる。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基および無置換のアリールチオ基が含まれる。アリールチオ基としては、炭素原子数が 6 ～ 12 のアリールチオ基が好ましい。置換基の例には、アルキル基が含まれる。アリールチオ基の例には、フェニルチオ基および *p*-トリルチオ基が含まれる。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 が表すアルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が 2 ～ 12 のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 が表すスルホンアミド基には、置換基を有するスルホンアミド基および無置換のスルホンアミド基が含まれる。スルホンアミド基としては、炭素原子数が 1 ～ 12 のスルホンアミド基が好ましい。スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、および 3-カルボキシベンゼンスルホンアミドが含まれる。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 が表すカルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 が表すスルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基、アリール基が含まれる。スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジ- (2-ヒドロキシエチル) スルファモイル基、フェニルスルファモイル基が含まれる。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 が表すアルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が 2 ～ 12 のアルコキシカルボニル基が好ましい。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 が表すヘテロ環オキシ基には、置換基を有するヘテロ環オキシ基および無置換のヘテロ環オキシ基が含まれる。前記ヘテロ環オキシ基としては、5 員または 6 員環のヘテロ環を有するヘテロ環オキシ基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシル基が含まれる。ヘテロ環オキシ基の例には、2-テトラヒドロピラニルオキシ基が含まれる。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 が表すアゾ基には、置換基を有するアゾ基および無置換のアゾ基が含まれる。アゾ基の例には、p-ニトロフェニルアゾ基が含まれる。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 が表すアシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基および無置換のアシルオキシ基が含まれる。前記アシルオキシ基としては、炭素原子数 1 ～ 12 のアシルオキシ基が好ましい。前記アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 が表すカルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基および無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 が表すシリルオキシ基には、置換基を有するシリルオキシ基および無置換のシリルオキシ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ基が含まれる。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 が表すアリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基および無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が 7～12 のアリールオキシカルボニル基が好ましい。アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 が表すアリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基および無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が 7～12 のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 が表すイミド基には、置換基を有するイミド基および無置換のイミド基が含まれる。前記イミド基の例には、N-フタルイミド基およびN-スクシンイミド基が含まれる。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 が表すヘテロ環チオ基には、置換基を有するヘテロ環チオ基および無置換のヘテロ環チオ基が含まれる。ヘテロ環チオ基としては、5員または6員環のヘテロ環を有することが好ましい。ヘテロ環チオ基の例には、2-ピリジルチオ基が含まれる。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 が表すホスホリル基には、置換基を有するホスホリル基および無置換のホスホリル基が含まれる。ホスホリル基の例には、フェノキシホスホリル基およびフェニルホスホリル基が含まれる。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 が表すアシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。アシル基としては、炭素原子数が 1～12 のアシル基が好ましい。アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

Zが表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。アルキル基は、炭素原子数が1～12のアルキル基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、およびハロゲン原子が含まれる。アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピルおよび4-スルホブチルの各基が含まれる。

Zが表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。シクロアルキル基としては、炭素原子数が5～12のシクロアルキル基が好ましい。シクロアルキル基の例には、シクロヘキシル基が含まれる。

Zが表すアルケニル基には、置換基を有するアルケニル基および無置換のアルケニル基が含まれる。アルケニル基としては、炭素原子数が2～12のアルケニル基が好ましい。アルケニル基の例には、ビニル基、アリル基等が含まれる。

Zが表すアラルキル基としては、置換基を有するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含まれる。アラルキル基としては、炭素原子数が7～12のアラルキル基が好ましい。アラルキル基の例には、ベンジル基、および2-フェネチル基が含まれる。

Zが表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。アリール基としては、炭素原子数が6～12のアリール基が好ましい。アリール基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニルおよびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニル、m-スルホフェニルが含まれる。置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子及びアルキルアミノ基が含まれる。

Zが表すヘテロ環基は、置換基を有するヘテロ環基および無置換のヘテロ環基が含まれ、さらに他の環と縮合環を形成していてもよい。ヘテロ環基としては、5員または6員環のヘテロ環基（さらに他の環と縮合環を形成してもよい）が好ましい。ヘテロ環基の例には、ヘテロ環の置換位置を限定せずに挙げると、それぞれ独立に、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ピラゾール、ベンゾピラゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアジアゾール、ピロール、ベンゾピロール、インドール、イソオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、チオフェン、ベンゾチオフェン、フラン、ベンゾフラン、ピリジン、キノリン、イソキノリン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、シンノリン、フタラジン、キナゾリン、キノクサリン、トリアジン等の各基が含まれる。置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホアミノ基、ハロゲン原子が含まれる。

前記一般式 (I) で表されるフタロシアニン化合物として特に好ましい組み合わせは、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 がそれぞれ独立に、 $-SO-Z$ 及び/または $-SO_2-Z$ である組み合わせであり、特に好ましくは $-SO_2-Z$ である。

一般式 (I) のフタロシアニン化合物の置換基の上記の好ましい組み合わせにおける Z は、それぞれ独立に、置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基であり、特に置換アルキル基、置換ヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基が最も好ましい。

上記の好ましい組み合わせにおける Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 は、それぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子、シアノ基、スルホニル基であり、特に水素原子またはハロゲン原子、スルホニル基であり、その中でも水素原子、スルホニル基であるのが最も好ましい。

上記の好ましい組み合わせにおいては、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 が炭素数 2 以上の

置換基を表し、且つ、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 で表される置換基の炭素数の総和が 8 以上であることが特に好ましく、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 が炭素数 2 以上の置換基を表し、且つ、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 で表される置換基の和が、炭素数 10 以上の置換基であることが最も好ましい。

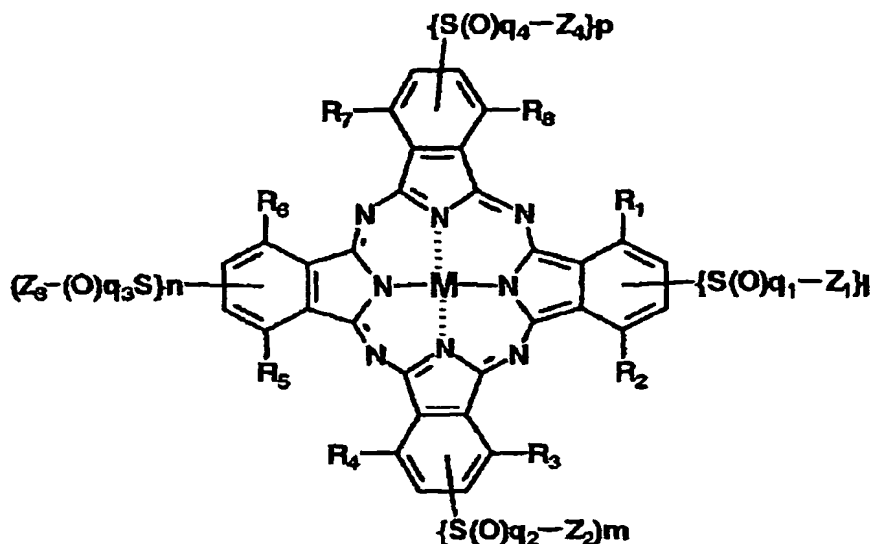
一般式 (I) で表されるフタロシアニン化合物一分子中、炭素数 2 以上の親油性基を少なくとも 1 個以上有するものが好ましく、特に、炭素数 3 以上の親油性基であるのが好ましい、その中でも親油性基の炭素数の総和が、10 以上であることが最も好ましい。

一般式 (I) で表されるフタロシアニン化合物は、フタロシアニン化合物一分子中の置換基の炭素数の和が 8 以上であるので、親油性媒体中に対する溶解性または分散性がとくに良好となる。

尚、一般式 (I) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも 1 つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

一般式 (I) で表されるフタロシアニン化合物の中でも、下記一般式 (V) で表される構造のフタロシアニン化合物がさらに好ましい。以下に、本発明の一般式 (V) で表されるフタロシアニン化合物について詳しく述べる。

一般式 (V)



一般式 (V) において、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 及び Z_4 はそれぞれ独立に、前記一般式 (I) 中の Z と各々同義であり、好ましい例も同様である。

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 は、それぞれ独立に、前記一般式 (I) 中の Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 と各々同義であり、好ましい例も同様である。

l 、 m 、 n 、 p は、 $4 \leq l + m + n + p \leq 8$ の範囲であるそれぞれ独立の 1 または 2 の整数を表し、特に好ましいのは、 $4 \leq l + m + n + p \leq 6$ であり、その中でも最も好ましいのはそれぞれ独立に 1 (1

$= m = n = p = 1$) である。

q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 はそれぞれ独立に、1または2の整数を表し、特に、 $q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = 2$ が好ましい。

Mは、前記一般式(I)中のMと各々同義であり、好ましい例も同様である。

一般式(V)で表されるフタロシアニン化合物の中でも、特に好ましい置換基の組み合わせは、下記の組合せである。

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 については、それぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子、シアノ基、スルホニル基であり、特に水素原子またはハロゲン原子、スルホニル基であり、その中でも水素原子、スルホニル基であるのが最も好ましく、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 及び Z_4 については、それぞれ独立に、置換のアルキル基、置換のアリール基、置換のヘテロ環基が好ましく、特に置換アルキル基、置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基が最も好ましい。置換アルキル基は、 $-A_1-L_1-A_2-Q$ で表される基が特に好ましい。 A_1 、 A_2 はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキレン、置換もしくは無置換のアリーレンまたは置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。好ましくは、置換もしくは無置換のアルキレン、置換もしくは無置換のフェニレンであり、その中でも置換もしくは無置換のアルキレンが特に好ましい。更に詳しくは、炭素数1～18の直鎖または分岐鎖アルキレン基が好ましく、特に炭素数1～8の直鎖または分岐鎖アルキレン基が好ましく、その中でも炭素数2～6の直鎖または分岐鎖アルキレン基が好ましい。

L_1 は二価の連結基を表し、オキシ($-O-$)、チオ($-S-$)、カルボニル($-CO-$)、スルホニル($-SO_2-$)、イミノ($-NR-$)、スルファモイル($-SO_2NR-$)、カルバモイル($-CO-$)

NR-)、アルコシカルボニル ($-CO_2-$)、アシルアミノ ($-NRCO-$)、スルホンアミド ($-NRSO_2-$) が好ましく、その中でもオキシ、スルファモイル、カルバモイル、アルコシカルボニルが好ましく、特にスルファモイル、アルコシカルボニルが好ましい。ただし、上記 L_1 を説明する連結基の具体例を表す式中の R は、水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、好ましくは水素原子、アルキル基を表し、特に水素原子が好ましい。

Q は水素原子または置換基を表す。好ましい置換基の例は前記一般式 (I) 中の Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 及び Z が更に置換基を有することが可能な基で挙げた置換基の例と同じである。好ましくは、アルキルオキシ基 (例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、3-イソプロピルオキシ、2-メタンスルホニルエトキシなどの各基)、アリールオキシ基 (例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-tert-ブチルフェノキシ、4-メトキシフェノキシ、3-tert-ブチルオキシカルバモイルフェノキシなどの各基) であり、特に炭素数 1 ~ 18 の直鎖または分岐鎖アルキルオキシ基が好ましく、その中でも炭素 1 ~ 8 の直鎖または分岐鎖アルキルオキシ基が最も好ましい。

l、m、n、p については、それぞれ独立に 1 または 2 の整数であり、特に好ましいのは、それぞれ独立に 1 ($l=m=n=p=1$) である。

q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 については、それぞれ独立に、1 または 2 の整数であり、特に $q_1=q_2=q_3=q_4=2$ が好ましい。

M は、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表し、特に Cu、Ni、Zn、Al が好ましく、なかでも特に Cu が最も好ましい。

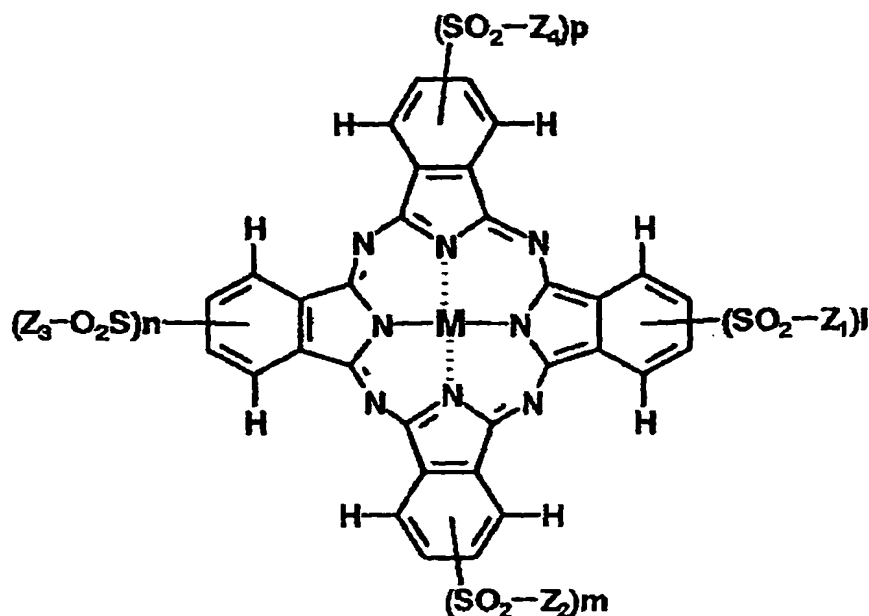
Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 の少なくとも 1

つが、炭素数 2 以上の置換基を表し、且つ、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 で表される置換基の炭素数の総和が 8 以上であることが好ましく、更に、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 の少なくとも 1 つが、炭素数 2 以上の置換基を表し、且つ、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 で表される置換基の炭素数の総和が 8 以上であることが特に好ましく、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 の少なくとも 1 つが、炭素数 2 以上の置換基を表し、且つ、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 で表される置換基の和が、炭素数 10 以上であることが最も好ましい。

尚、一般式 (V) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも 1 つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

一般式 (V) で表されるフタロシアニン化合物の中でも、下紀一般式 (IX) で表される構造のフタロシアニン化合物がさらに好ましい。以下に、本発明の一般式 (IX) で表されるフタロシアニン化合物について詳しく述べる。

一般式 (IX)



一般式 (IX) における Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 l 、 m 、 n 、 p 及び M は、前記一般式 (V) 中の Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 l 、 m 、 n 、 p 及び M と各々同義であり、好ましい例も同様である。

一般式 (IX) で表されるフタロシアニン化合物の中でも、特に好ましい置換基の組み合わせは、前記一般式 (V) 中の特に好ましい置換基の組み合わせと同じである。

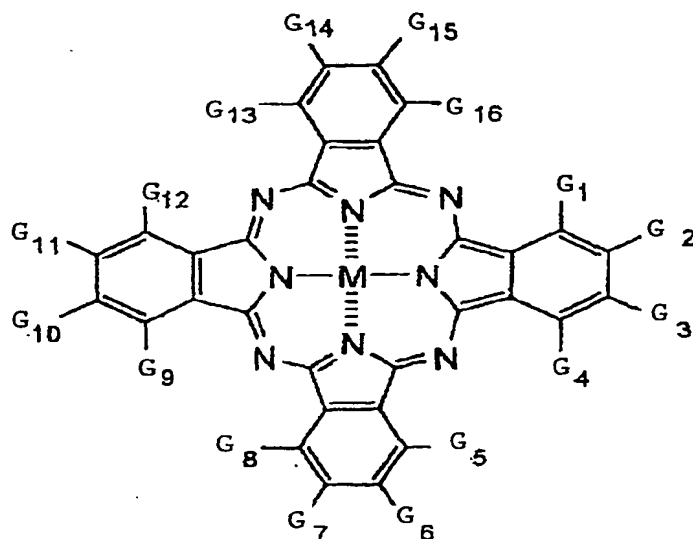
Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 の少なくとも 1 つが、炭素数 2 以上の置換基を表し、且つ、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 で表される置換基の炭素数の総和が 8 以上であることが好ましく、更に、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 が、炭素数 2 以上の置換基を表し、且つ、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 で表される置換基の炭素数の総和が 8 以上であることが特に好まし

く、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 が、炭素数2以上の置換基を表し、且つ、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 で表される置換基の和が、炭素数10以上の置換基であることが最も好ましい。

尚、一般式 (IX) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

一般に、インクジェット用をはじめとするインク組成物として種々のフタロシアニン誘導体を使用することが知られている。下記一般式 (A) で表されるフタロシアニン誘導体は、その合成時において不可避免的に置換基 G_n ($n=1\sim16$) の置換位置 (G_1 : 1位 $\sim G_{16}$: 16位とここで定義する。また、 G_n は、説明のために便宜的に用いるもので、一般式 (I) 又は一般式 (V) が表す特定の構造の置換基ではなく、前記した置換基のいずれであってもよい) 異性体を含む場合があるが、これら置換位置異性体は互いに区別せずに同一誘導体と見なす場合が多い。また、 G の置換基に異性体が含まれる場合も、これらを区別することなく、同一のフタロシアニン誘導体として見なしている場合が多い。

一般式 (A)



本明細書中で定義するフタロシアニン化合物において構造が異なる場合とは、一般式 (II) で説明すると、置換基 G_n ($n=1\sim16$) の構成原子種が異なる場合又は数が異なる場合もしくは位置が異なる場合の何れかである。

本発明において、一般式 (I)、(II)、(V) および (IX) で表されるフタロシアニン化合物の構造が異なる (特に、置換位置) 誘導体を以下の三種類に分類して定義する。

(1) β -位置換型: (2 及びまたは 3 位、6 及び / または 7 位、10 及び / または 11 位、14 及び / または 15 位に特定の置換基を有するフタロシアニン化合物)

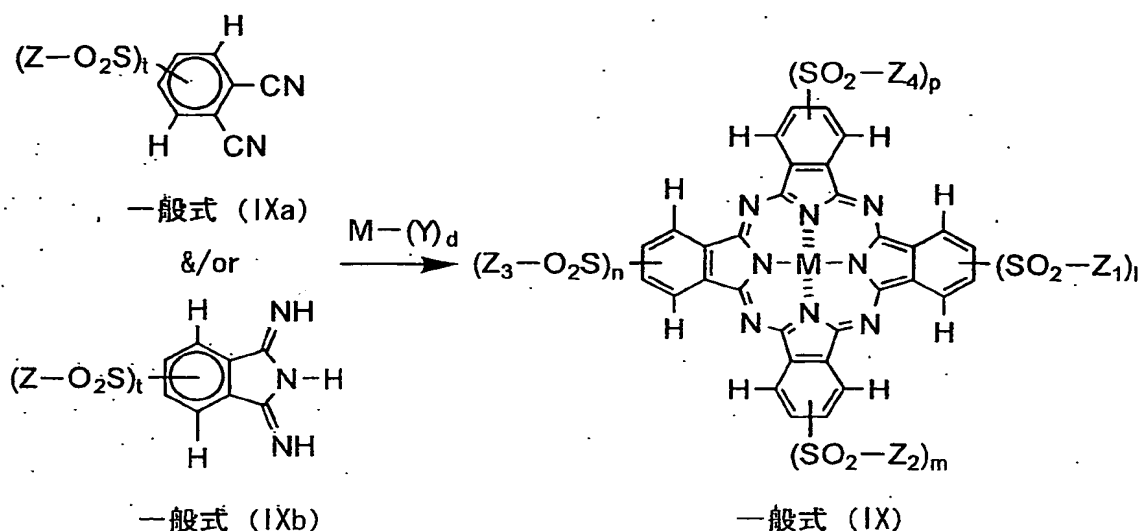
(2) α -位置換型：(1 及び／または 4 位、5 及び／または 8 位、9 及び／または 12 位、13 及び／または 16 位に特定の置換基を有するフタロシアニン化合物)

(3) α , β -位混合置換型：(1～16 位に規則性なく、特定の置換基を有するフタロシアニン化合物)

本明細書中において、構造が異なる（特に、置換位置）フタロシアニン化合物の誘導体を説明する場合、上記 β -位置換型、 α -位置換型、 α , β -位混合置換型という表記を使用する。

本発明に用いられるフタロシアニン誘導体は、例えば白井－小林共著、(株)アイピーシー発行「フタロシアニン－化学と機能－」(1～62 頁)、C. C. Leznoff－A. B. P. Lever 共著、VCH 発行 ‘Phthalocyanines－Properties and Applications’ (1～54 頁) 等に記載、引用もしくはこれらに類似の方法を組み合わせることで合成することができる。

本発明の一般式 (IX) で表されるフタロシアニン化合物は、例えば一般式 (IXa) で表されるフタロニトリル誘導体及び／または一般式 (IXb) で表されるジイミノイソインドリン誘導体と一般式 (IXc) で表される金属誘導体を反応させることにより合成される。なお、一般式 (IXa) 及び一般式 (IXb) において、t は一般式 (IX) における l, m, n, p と同義である。



一般式 (IX) 及び $M-(Y)_d$ 中、 M は前記一般式 (I)、(V) および (IX) の M と同一であり、 Y はハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの 1 価又は 2 価の配位子を示し、 d は 1 ～ 4 の整数である。

$M-(Y)_d$ で示される金属誘導体としては、 Al 、 Si 、 Ti 、 V 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ge 、 Ru 、 Rh 、 Pd 、 In 、 Sn 、 Pt 、 Pb のハロゲン化物、カルボン酸誘導体、硫酸塩、硝酸塩、カルボニル化合物、酸化物、錯体等が挙げられる。具体例としては塩化銅、臭化銅、沃化銅、塩化ニッケル、臭化ニッケル、酢酸ニッケル、塩化コバルト、臭化コバルト、酢酸コバルト、塩化鉄、塩化亜鉛、臭化亜鉛、沃化亜鉛、酢酸亜鉛、塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、塩化アルミニウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、アセチルアセトンマンガン、塩化マンガン、塩化鉛、酢酸鉛、塩化インジウム、塩化チタン、塩化スズ等が挙げられる。

金属誘導体と一般式 (IXa) で示されるフタロニトリル化合物の使用量は、モ

ル比で1 : 3 ~ 1 : 6 が好ましい。また、金属誘導体と一般式 (IXb) で示されるジイミノイソインドリン誘導体の使用量は、モル比で1 : 3 ~ 1 : 6 が好ましい。

反応は通常、溶媒の存在下に行われる。溶媒としては、沸点80℃以上、好ましくは130℃以上の有機溶媒が用いられる。例えばn-アミルアルコール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、1-オクタノール、2-エチルヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エトキシエタノール、プロポキシエタノール、ブトキシエタノール、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、トリクロロベンゼン、クロロナフタレン、スルフォラン、ニトロベンゼン、キノリン、尿素等がある。溶媒の使用量はフタロニトリル化合物の1 ~ 100重量倍、好ましくは5 ~ 20重量倍である。

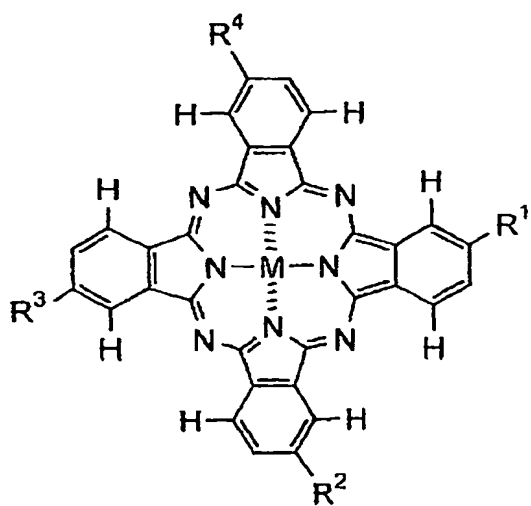
反応において触媒として1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン (DBU) 或いはモリブデン酸アンモニウムを添加しても良い。添加量はフタロニトリル化合物1モルに対して、0. 1 ~ 10倍モル好ましくは0. 5 ~ 2倍モルである。

反応温度は80 ~ 300℃、好ましくは100 ~ 250℃の反応温度の範囲にて行なうのが好ましく、130 ~ 230℃の反応温度の範囲にて行なうのが特に好ましい。80℃以下では反応速度が極端に遅い。300℃以上ではフタロシアニン化合物の分解が起こる可能性がある。

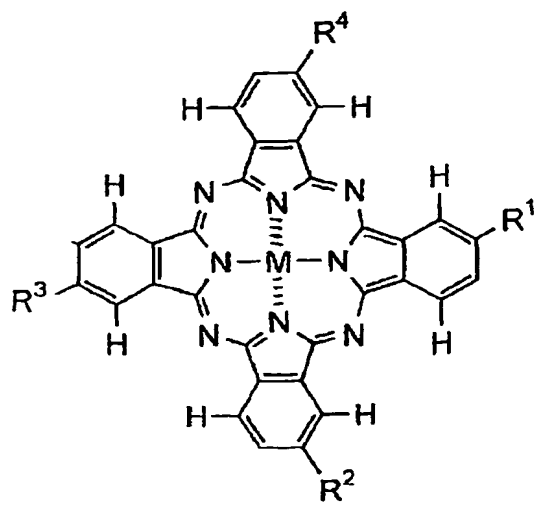
反応時間は2 ~ 20時間、好ましくは5 ~ 15時間の反応時間の範囲にて行なうのが好ましく、5 ~ 10時間の反応時間の範囲にて行なうのが特に好ましい。2時間以下では未反応原料が多く存在し、20時間以上ではフタロシアニン化合物の分解が起こる可能性がある。

これらの反応によって得られる生成物は通常の有機合成反応の後処理方法に従って処理した後、精製してあるいは精製せずに供することができる。例えば、反応系から遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、カラムクロマトグラフィー等にて精製する操作を単独、あるいは組み合わせることができる。また、反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、または氷にあげ、中和してあるいは中和せずに遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、カラムクロマトグラフィー等にて精製する操作を単独に、あるいは組み合わせることができる。あるいは、反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、または氷にあげ中和して、あるいは中和せずに、有機溶媒／水溶液にて抽出したものを精製せずに、あるいは晶析、カラムクロマトグラフィーにて精製する操作を単独あるいは組み合わせることができる。

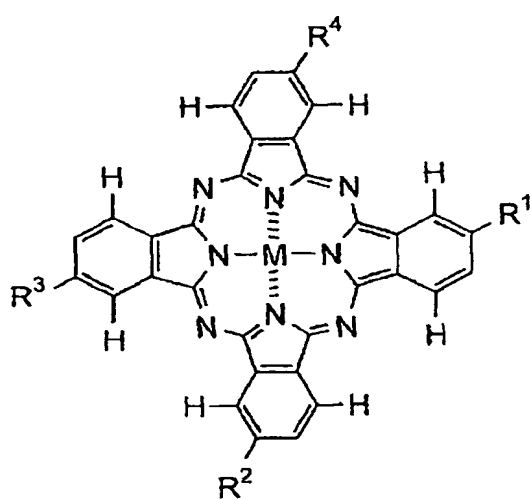
かくして得られる、一般式 (IX) で表されるフタロシアニン化合物（例えば： $l = m = n = p = 1$ の場合）は、通常、 $R^1 (SO_2 - Z_1)$ 、 $R^2 (SO_2 - Z_2)$ 、 $R^3 (SO_2 - Z_3)$ 、 $R^4 (SO_2 - Z_4)$ の各置換位置における異性体である下記一般式 (a) - 1 ~ (a) - 4 で表される化合物の混合物となっている。



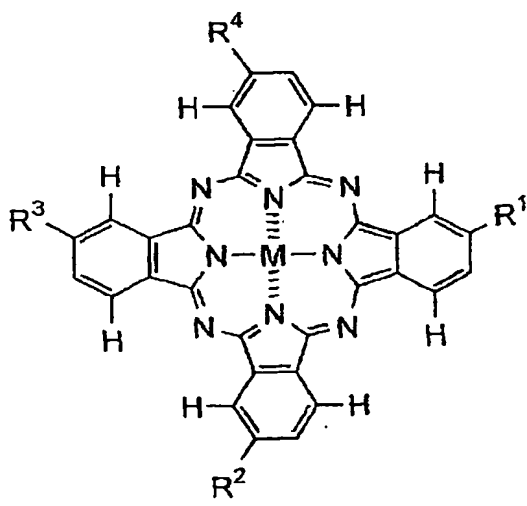
一般式(a)-1



一般式(a)-2



一般式(a)-3



一般式(a)-4

すなわち、前記一般式 (a) - 1 ~ (a) - 4 で表される化合物は、 β -位置換型 (2 及び / または 3 位、6 及び / または 7 位、10 及び / または 11 位、14 及び / または 15 位に便宜的に $R^1 \sim R^4$ で表した特定の置換基を有するフタロシアニン化合物) である。

本発明の一般式 (I) で表されるフタロシアニン化合物は、前記 α , β -位混合置換型にあたり、一般式 (V) および (IX) の化合物は前記 β -位置換型 (2 及び / または 3 位、6 及び / または 7 位、10 及び / または 11 位、14 及び / または 15 位に特定の置換基を有するフタロシアニン化合物) にあたる。本発明ではいずれの置換型においても、例えば一般式 (I) 中の $-SO-Z$ 及び / または $-SO_2-Z$ で表される、特定の置換基が堅牢性の向上に非常に重要であることが見出され、更に、特定の置換基を特定の位置 (例えば、 α , β -位混合置換型よりは β -位置換型の方がより好ましい) に特定の数 (例えば、フタロシアニン化合物 1 分子あたり 4 個以上 8 個以下でかつ一般式 (II) で表されるフタロシアニン母核で説明すると、(2 位及び / または 3 位)、(6 位及び / または 7 位)、(10 位及び / または 11 位)、(14 位及び / または 15 位) の各組に少なくとも特定の置換基を 1 個以上含有する)、フタロシアニン母核に導入した誘導体が本発明が課題を解決する手段として極めて重要な構造上の特徴であることを確認した。これらの原因は詳細には不明であるが、特定の置換基による構造上の特徴によってもたらされる色相・光堅牢性・オゾンガス褪色耐性 (オゾンガス耐性) 等の向上効果は、前記先行技術から全く予想することができないものである。

本明細書において、オゾンガス耐性と称しているのは、オゾンガスに対する耐性を代表させて称しているのであって、オゾンガス以外の酸化性雰囲気に対する耐性をも含んでいる。すなわち、上記の本発明に係る一般式 (I) で示されるフタロシアニン化合物は、自動車の排気ガスに多い窒素酸化物、火力発電所や工場の排気 to 多い硫黄酸化物、これらが太陽光によって光化学的にラジカル連鎖反応して生じたオゾンガスや酸素-窒素や酸素-水素ラジカルに富む光化学スモッグ、

美容院などの特殊な薬液を使用する場所から発生する過酸化水素ラジカルなど、一般環境中に存在する酸化性ガスに対する耐性が強いことが特長である。したがって、屋外広告や、鉄道施設内の案内など画像の酸化劣化が画像寿命を制約している場合には、本発明に係るフタロシアニン化合物を画像形成材料として用いることによって、酸化性雰囲気耐性、すなわち、いわゆるオゾンガス耐性を向上させることができる。

本発明のフタロシアニン化合物の具体例は、下記一般式（IX'）を用いて下記表 I-1～表 I-6 及び表 I-11（例示化合物 I-101～150 及び I-176-185）に示すが、本発明に用いられるフタロシアニン化合物は、下記の例に限定されるものではない。

一般式（IX'）

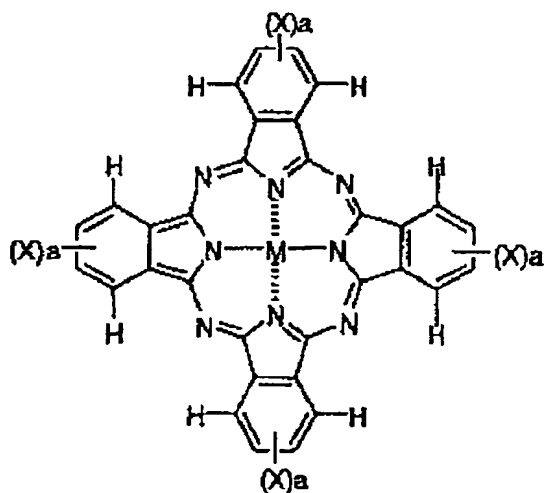


表 I-1

化合物 No.	M	X	a
I-101	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	1
I-102	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	2
I-103	Cu	$-\text{SO}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	1
I-104	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NHC}_4\text{H}_9\text{ (n)}$	1
I-105	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NHCOC}_4\text{H}_9\text{ (n)}$	1
I-106	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NHSO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	1
I-107	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CONHC}_3\text{H}_7\text{ (i)}$	1
I-108	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}_2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ (n)}$	1
I-109	Cu	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ \diagup \\ -\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array} $	1
I-110	Ni	$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{ (n)} \end{array} $	1

表 I-2

化合物 No.	M	X	a
I-111	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3\text{O})_2-\text{SO}_2\text{NHC}_8\text{H}_{17}(\text{n})$	1
I-112	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2-\text{NHSO}_2\text{C}_4\text{H}_9(\text{n})$	1
I-113	Zn	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2-\text{NHCOCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9(\text{n})$	1
I-114	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3\text{O})_2-\text{CONHC}_8\text{H}_{17}(\text{n})$	1
I-115	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O})_2-\text{OC}_5\text{H}_{11}(\text{n})$	1
I-116	Ni	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{(i)C}_4\text{H}_9\text{O})_2-\text{OC}_4\text{H}_9(\text{i})$	1
I-117	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{n})$	1
I-118	Zn	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_3\text{H}_7(\text{i})$	1
I-119	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2-\text{NHCONHC}_6\text{H}_{13}(\text{n})$	1
I-120	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCONH}-\text{C}_6\text{H}_{11}$	1

表 I-3

化合物 No.	M	X	a
I-121	Cu	$\text{—SO}_2(\text{CH}_2)_2\text{—NHSO}_2\text{—} \begin{array}{c} \text{CO}_2\text{C}_5\text{H}_{11}(\text{n}) \\ \text{CO}_2\text{C}_5\text{H}_{11}(\text{n}) \end{array}$	1
I-122	Cu	$\text{—SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{—NHSO}_2\text{—} \begin{array}{c} \text{NHSO}_2\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{n}) \end{array}$	1
I-123	Cu	$\text{—SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{—NHSO}_2\text{—} \begin{array}{c} (\text{n})\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \\ \text{C}_4\text{H}_9(\text{l}) \end{array}$	1
I-124	Cu	$\text{—SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{—NHSO}_2\text{—} \begin{array}{c} \text{NHCOC}_3\text{H}_7(\text{i}) \end{array}$	1
I-125	Cu	$\text{—SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{—NHCO—} \begin{array}{c} \text{CO}_2\text{C}_5\text{H}_{11}(\text{n}) \\ \text{CO}_2\text{C}_5\text{H}_{11}(\text{n}) \end{array}$	1
I-126	Cu	$\text{—SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{—NHCO—} \begin{array}{c} \text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9(\text{n}) \end{array}$	1
I-127	Cu	$\text{—SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{—CONH—} \begin{array}{c} \text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_7(\text{l}) \\ \text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_7(\text{l}) \end{array}$	1
I-128	Cu	$\text{—SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{—CONH—} \begin{array}{c} \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9(\text{s}) \\ \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9(\text{s}) \end{array}$	1
I-129	Cu	$\text{—SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{—NHCONH—} \begin{array}{c} \text{OC}_6\text{H}_{13}(\text{s}) \end{array}$	1
I-130	Cu	$\text{—SO}_2\text{—}(\text{CH}_2)_2\text{—NHCONHC}_4\text{H}_9(\text{i})$	1

表 I-4

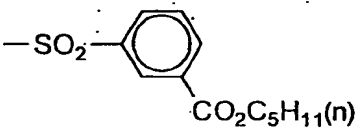
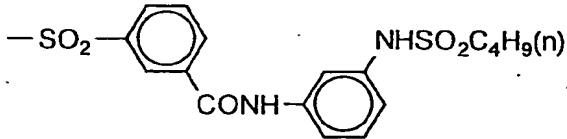
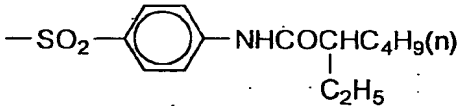
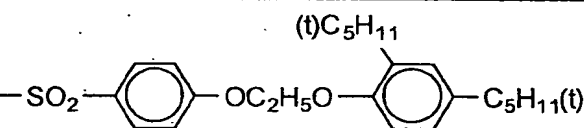
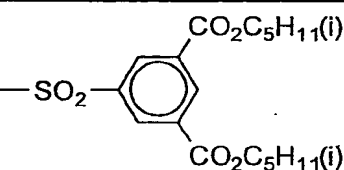
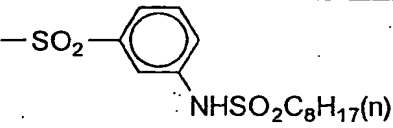
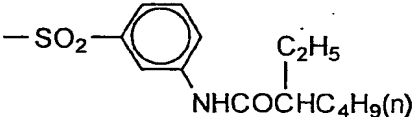
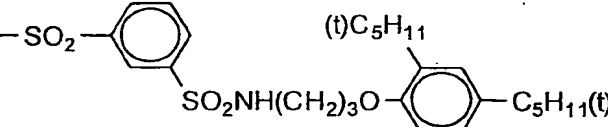
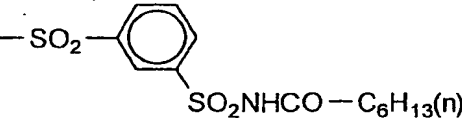
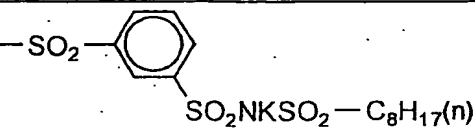
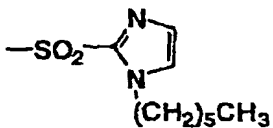
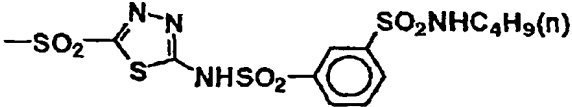
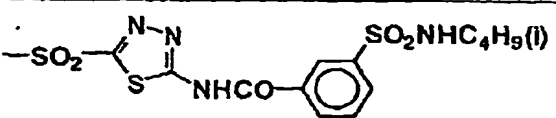
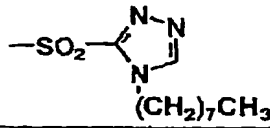
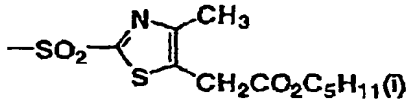
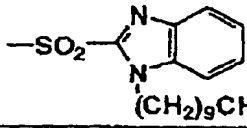
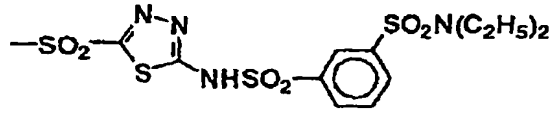
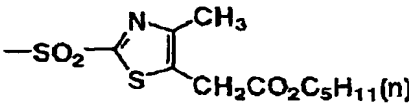
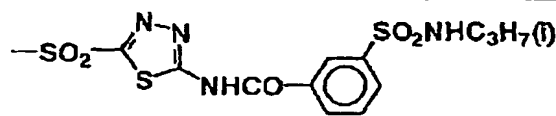
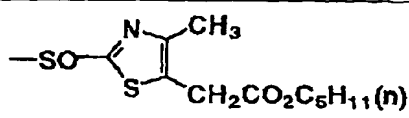
化合物 No.	M	X	a
I-131	Cu		1
I-132	Cu		1
I-133	Ni		1
I-134	Cu		1
I-135	Cu		1
I-136	Cu		1
I-137	Cu		1
I-138	Cu		1
I-139	Cu		1
I-140	Cu		1

表 I - 5

化合物 No.	M	X	a
I-141	Cu		1
I-142	Cu		1
I-143	Cu		1
I-144	Cu		1
I-145	Cu		1
I-146	Cu		1
I-147	Ni		1
I-148	Ni		1
I-149	Zn		1
I-150	Zn		1

更に、本発明のフタロシアニン化合物の具体例は、下記一般式 (I') を用いて下記表 I-6～表 I-10 (例示化合物 I-151～175) に示すが、本発明に用いられるフタロシアニン化合物は、下記の例に限定されるものではない。なお、表中 (X_1, X_2) , (Y_{11}, Y_{12}) , (Y_{13}, Y_{14}) , (Y_{15}, Y_{16}) , (Y_{17}, Y_{18}) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

一般式 (I')

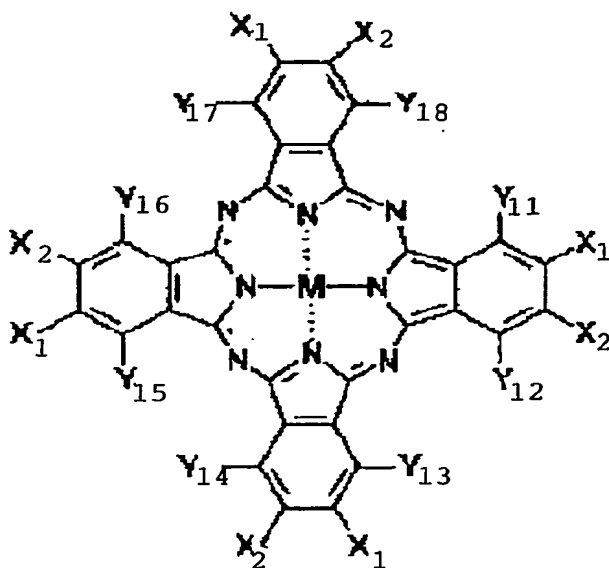


表 I-6

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
I-151	Cu	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ -CH ₃	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
I-152	Cu	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ -CH ₃	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
I-153	Cu	-SO-(CH ₂) ₃ -CH ₃	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
I-154	Cu	-SO ₂ -(CH ₂) ₇ -CH ₃	-Cl	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
I-155	Ni	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ -CH ₃	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

表 I-7

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
I-156	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NHC}_4\text{H}_9(n)$	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
I-157	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NHCOC}_4\text{H}_9(n)$	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
I-158	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
I-159	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CONHC}_3\text{H}_7(i)$	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
I-160	Zu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}_2\text{C}_5\text{H}_{11}(n)$	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

表 I-8

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
I-161	Cu	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ \\ -\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{N}- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array}$	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
I-162	Cu	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{H}_3(\text{n}) \end{array}$	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
I-163	Cu	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}\text{SO}_2\text{C}_4\text{H}_9(\text{n}) \end{array}$	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
I-164	Cu	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \\ -\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONHC}_8\text{H}_{17}(\text{n}) \end{array}$	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
I-165	Ni	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{C}_5\text{H}_{11}(\text{n}) \\ \\ -\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2-\text{NH}\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{C}_5\text{H}_{11}(\text{n}) \end{array}$	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

表 I-9

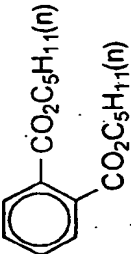
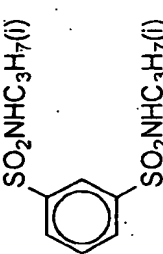
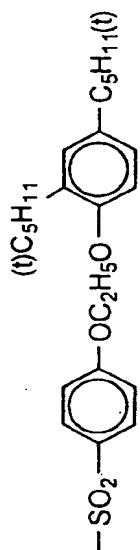
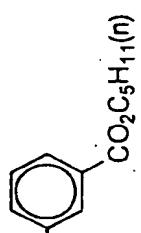
化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
I-166	Cu	$\text{—SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{—NHCO—}$ 	—Cl	—H, —H	—H, —H	—H, —H	—H, —H
I-167	Cu	$\text{—SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{—CONH—}$ 	—Cl	—H, —H	—H, —H	—H, —H	—H, —H
I-168	Cu	$\text{—SO}_2\text{—(CH}_2)_2\text{—NHCONHC}_4\text{H}_9\text{(l)}$	—Cl	—H, —H	—H, —H	—H, —H	—H, —H
I-169	Cu	$\text{—SO}_2\text{—}$ 	—Cl	—H, —H	—H, —H	—H, —H	—H, —H
I-170	Cu	$\text{—SO}_2\text{—}$ 	—Cl	—H, —H	—H, —H	—H, —H	—H, —H

表 I-10

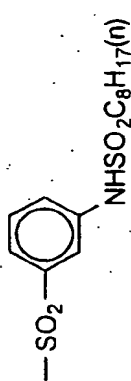
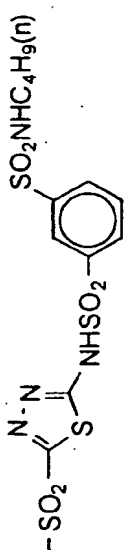
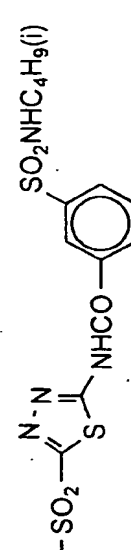
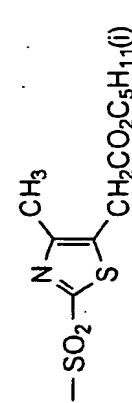
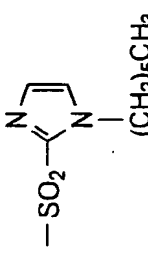
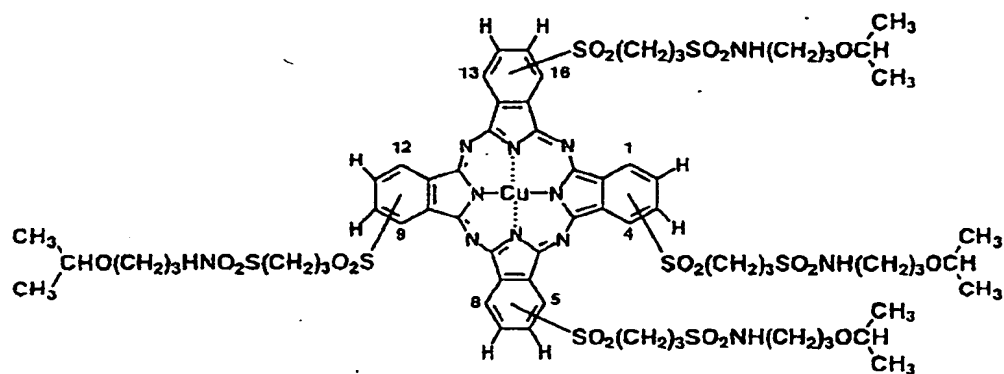
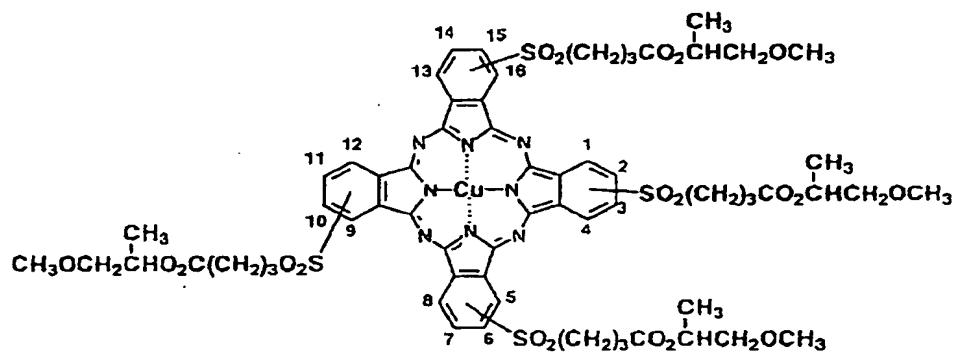
化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
I-171	Cu		-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
I-172	Cu		-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
I-173	Cu		-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
I-174	Cu		-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
I-175	Cu		-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

表 I - 11

化合物 No.	M	X	a
I-176	C u	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_3\text{H}_7(\text{i})$	1
I-177	C u	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$	1
I-178	C u	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_3\text{H}_7(\text{i})$	1
I-179	C u	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_3\text{H}_7(\text{i})$	1
I-180	C u	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	1
I-181	C u	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_3\text{H}_7(\text{i})$	1
I-182	N i	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_3\text{H}_7(\text{i})$	1
I-183	N i	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$	1
I-184	Z n	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_3\text{H}_7(\text{i})$	1
I-185	Z n	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$	1

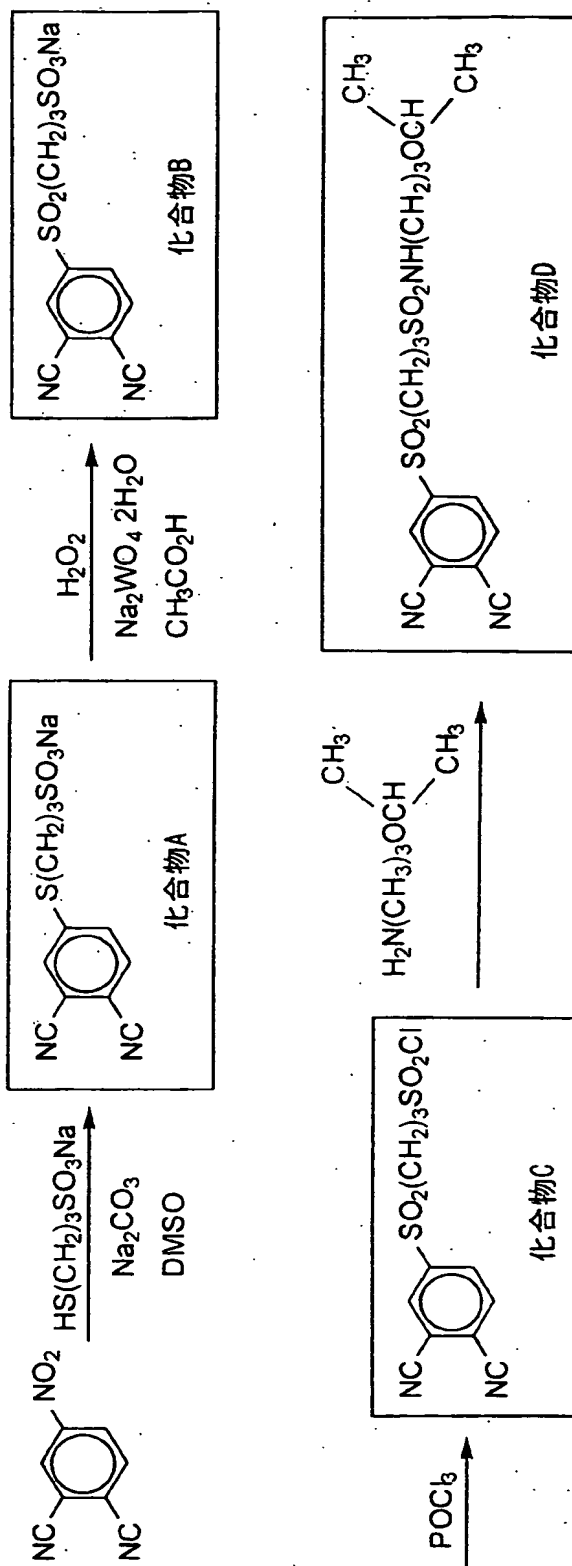


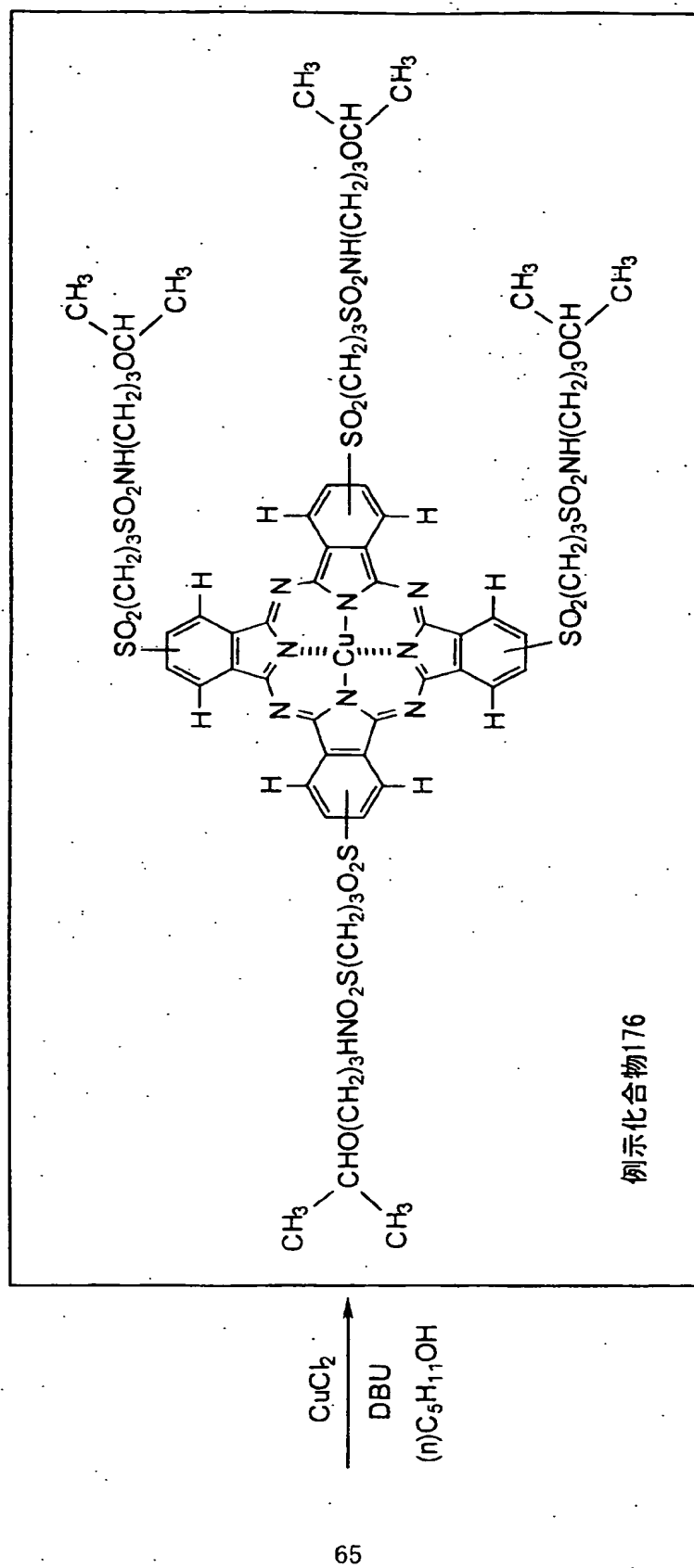
例示化合物 186



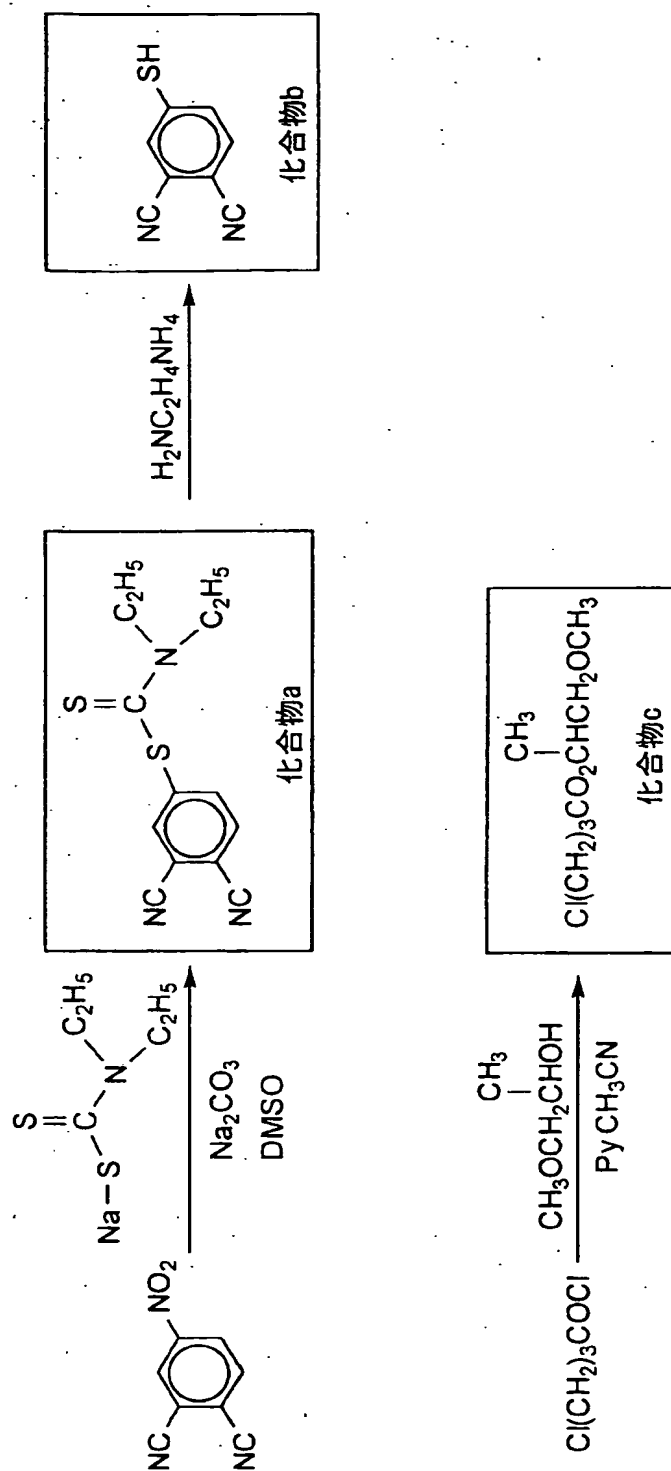
例示化合物 187

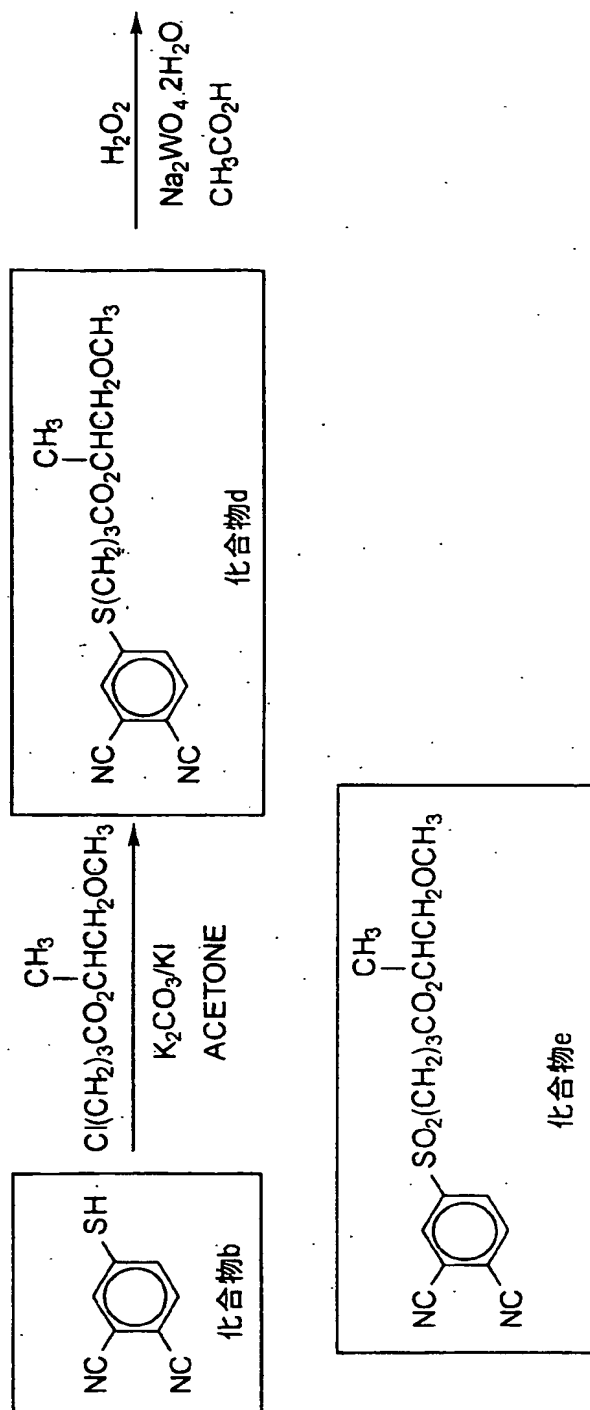
本発明一般式 (I X) の代表的なフタロシアニン化合物は、例えば、下記合成ルートから誘導することができる。以下の合成例において、 λ_{\max} は吸収極大波長であり、 ϵ_{\max} は吸収極大波長におけるモル吸光係数を意味する。

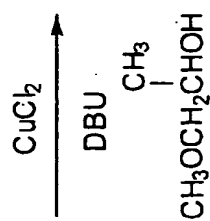
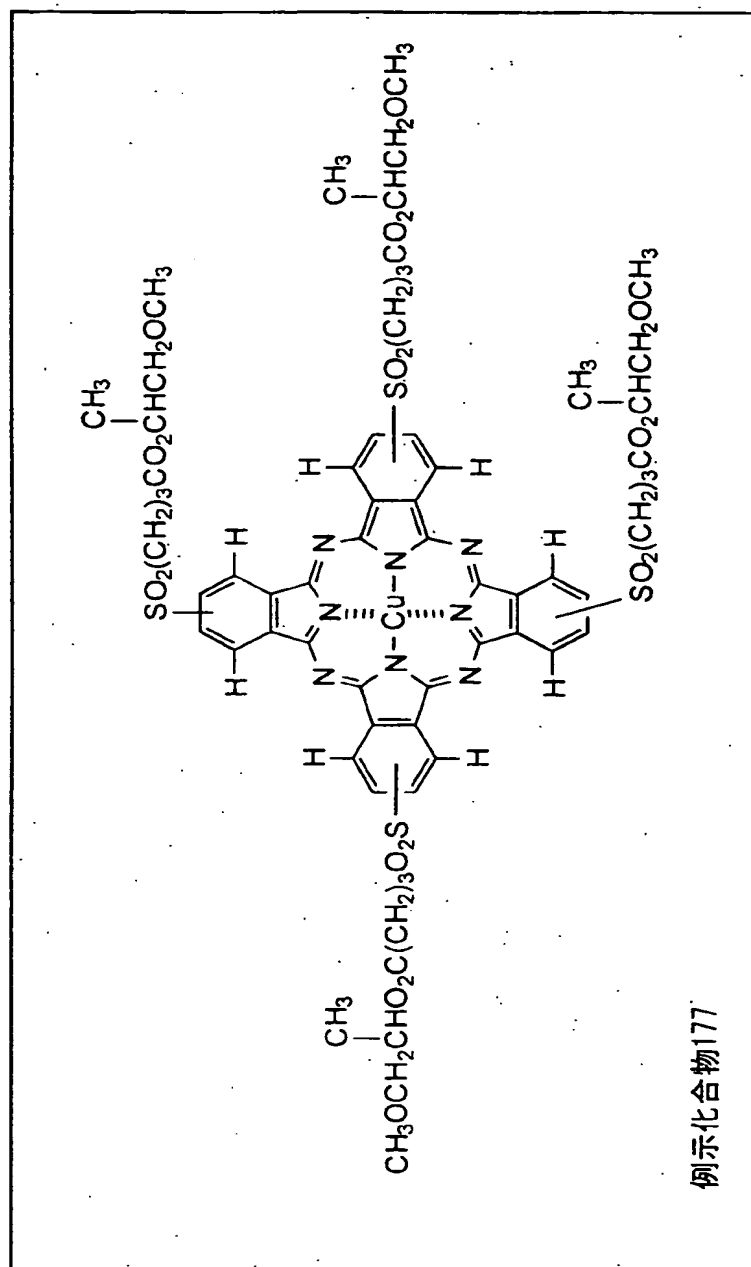




差 替 え 用 紙 (規則26)







合成例 1 : 本発明例示化合物 176 の合成

化合物 A の合成

窒素気流下、4-ニトロフタルニトリル（東京化成）26.0 g を 200 mL の DMSO（ジメチルスルホキシド）に溶解し、内温 20℃ で攪拌しているところへ、30.3 g の 3-メルカプト-プロパンスルホン酸ナトリウム（アルドリッチ）を添加した。続いて、内温 20℃ で攪拌しているところへ、24.4 g の無水炭酸ナトリウムを徐々に加えた。反応液を攪拌しながら、30℃ まで加温し、同温度で 1 時間攪拌した。20℃ まで冷却した後、反応液をヌッチェでろ過し、ろ液を 15000 mL の酢酸エチルにあけて晶析し、引き続き室温で 30 分間攪拌して、析出した粗結晶をヌッチェでろ過し、酢酸エチルで洗浄し、乾燥した。得られた粗結晶を、メタノール/酢酸エチルから再結晶して、42.5 g の化合物 A を得た。¹H-NMR（DMSO-d₆），δ 値 TMS 基準：1.9～2.0（2H，t）；2.5～2.6（2H，m）；3.2～3.3（2H，t）；7.75～7.85（1H，d）；7.93～8.03（1H，d）；8.05～8.13（1H，s）

化合物 B の合成

42.4 g の化合物 A を 300 mL の酢酸に溶解し、内温 20℃ で攪拌しているところへ、2.5 g Na₂WO₄・2H₂O を添加した後、氷浴中、内温 10℃ まで冷却した。引き続き、35 mL の過酸化水素水（30%）を発熱に注意しながら徐々に滴下した。内温 15～20℃ で 30 分間攪拌した後に、反応液を内温 60℃ まで加温して、同温度で 1 時間攪拌した。20℃ まで冷却した後、反応液に 1500 mL の酢酸エチルを注入し、引き続き同温度にて 30 分間攪拌した後に、析出した粗結晶をヌッチェでろ過し、200 mL の酢酸エチルで洗浄し、

乾燥した。得られた粗結晶を、メタノール／酢酸エチルを用いて加熱洗浄して精製して、41.0 gの化合物Bを得た。¹H-NMR (DM SO-d 6), δ 値TMS基準: 1.8~1.9 (2H, t); 2.4~2.5 (2H, m); 3.6~3.7 (2H, t); 8.3~8.4 (1H, d); 8.4~8.5 (1H, d); 8.6~8.7 (1H, s)

化合物Cの合成

67.2 gの化合物2を150 mLのDMAc (ジメチルアセトアミド) と1000 mLのアセトニトリルに分散し、内温20℃で攪拌しているところへ、38.0 mLのオキシ塩化リンを発熱に注意しながら徐々に滴下した。引き続き、反応液を内温70℃まで加温して、同温度で2時間攪拌した。20℃まで冷却した後、反応液を3000 mLの氷水を注入し、引き続き15℃にて30分間攪拌した後に、析出した粗結晶をヌッチェでろ過し、5000 mLの水で洗浄した。得られた粗結晶を500 mLのイソプロピルアルコールで取り出し洗った後、結晶をヌッチェでろ過し、200 mLのイソプロピルアルコールで洗浄、減圧乾燥して52.2 gの化合物Cを得た。¹H-NMR (DM SO-d 6), δ 値TMS基準: 1.8~1.9 (2H, m); 2.5~2.6 (2H, t); 3.6~3.7 (2H, t); 8.4~8.5 (2H, dd); 8.6~8.7 (1H, s)

化合物Dの合成

12.0 gの3-イソプロポキシプロピルアミン (東京化成) を50 mLのアセトニトリルに溶解し、内温4℃で攪拌しているところへ、16.7 gの化合物Cを内温が10℃を越えないように徐々に添加した。室温で1時間攪拌後、この反応液を100 mLの蒸留水と氷300 gの混合液に添加した。析出した固体を濾取し、水で充分洗浄した。

得られた粗結晶をイソプロパノールから再結晶して、16.2 gの化合物Dを得た。¹H-NMR (DMSO-d₆), δ値TMS基準: 1.0~1.1 (6H, d); 1.5~1.6 (2H, t); 1.9~2.0 (2H, m); 2.9~3.0 (2H, dd); 3.0~3.1 (2H, t); 3.3~3.4 (2H, m); 3.4~3.5 (1H, m); 3.6~3.7 (2H, t); 7.1~7.2 (1H, t); 8.3~8.5 (2H, dd); 8.6~8.7 (1H, s)

本発明例示化合物176の合成

冷却管の付いた三つ口フラスコに、n-アミルアルコール60 mL 加え、そこに化合物D 16.2 g、塩化銅(II) 1.3 gを加え、攪拌しながら室温で0.3 mLの1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)を滴下した。引き続き、反応液を内温100℃まで加温して、同温度で1時間攪拌した。メタノール100 mLを注入して、還流下で1時間攪拌した。次に、反応液を室温まで冷却した後、不溶物をろ別し200 mLのメタノールで洗浄した。ろ液に500 mLのイソプロパノールを滴下して晶析した後、得られた粗結晶をヌツチェでろ過した。その結晶を200 mLのメタノールに溶解させた後、300 mLのイソプロパノールを滴下して再沈殿させた。粗結晶をろ別後、更に、メタノール200 mLに溶解させ、攪拌しながら還流温度まで加温し、450 mLのイソプロパノールを滴下することで再沈殿を行った。粗結晶をろ別後イソプロパノールでかけ洗いを行い乾燥させて、11.2 gの例示化合物176を青色結晶として得た。 λ_{\max} (吸収極大波長) : 676.1 nm; ϵ_{\max} (吸収極大波長におけるモル吸光係数) = 1.78×10^5 (DMF中)。得られた化合物を分析(質量分析法:ESI-MS、元素分析等種々の機器解析方法により測定)した結果、本明細書中で定義したフタロシアニン銅(II)-置換位置が、 β -置換型(それぞれの各ベンゼン核の

(2 または 3 位)、(6 または 7 位)、(10 または 11 位)、(14 または 15 位) に $\{SO_2-(CH_2)_3-SO_2NH-(CH_2)_3-OCH(CH_3)_2\}$ 基を 1 個、銅フタロシアニン分子中 $\{SO_2-(CH_2)_3-SO_2NH-(CH_2)_3-OCH(CH_3)_2\}$ 基を合計 4 個有する} であることが確認できた。

合成例 2 : 本発明例示化合物 177 の合成

化合物 a の合成

窒素気流下、冷却管の付いた三つ口フラスコに、ジメチルスルホキシド (DMSO) 600 mL を加え、そこに N, N-ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム 3 水和物 195.2 g を添加し、引き続き無水炭酸カリウム 152 g を攪拌しながら室温で分割添加した。

次に、内温を 50℃ まで昇温して、同温度で 4-ニトロフタロニトリル (東京化成) 125 g の DMSO 300 mL 溶液を 1 時間かけて滴下した。その後同温度で 4 時間攪拌した後、内温が室温になるまで冷却し、反応液を水 4000 mL にあけて晶析し、室温で 1 時間攪拌した後、ろ過した。得られた粗結晶を水 3000 mL、冷メタノール 250 mL で洗浄した後、40℃ で一晩乾燥した。得られた粗結晶を、メタノール 500 mL を用いて加熱洗浄して、10℃ まで冷却し、ろ過、乾燥して、184.7 g の化合物 a を得た。 1H -NMR (DMSO-d₆) , δ 値 TMS 基準 : 1.2 ~ 1.3 (3H, t) ; 1.3 ~ 1.4 (3H, t) ; 3.8 ~ 3.9 (2H, q) ; 3.9 ~ 4.0 (2H, q) ; 7.9 ~ 8.0 (1H, d) ; 8.2 ~ 8.3 (1H, d) ; 8.3 ~ 8.4 (1H, s)

化合物 b の合成

窒素気流下、冷却管の付いた三つ口フラスコに、エチレンジアミン

(東京化成) 390 mLを加え、そこに室温下で化合物 a 130 gを分割添加し、引き続き攪拌しながら内温 42℃まで昇温した。

次に、同温度で4時間攪拌した後、内温 20℃まで冷却し、反応液を水 1300 mLにあけて、引き続き濃塩酸 1000 mLを滴下して溶液の pH = 2まで調整した。析出した結晶をろ過、2 N塩酸で洗浄後、イソプロピルアルコールで洗浄し、乾燥後 70.0 gの化合物 bを得た。¹H-NMR (DMSO-d₆) , δ 値 TMS 基準 : 7.85 ~ 7.95 (1 H, d) ; 7.95 ~ 8.05 (1 H, d) ; 8.15 ~ 8.25 (1 H, s)

化合物 c の合成

アセトニトリル 50 mL に 1-メトキシ-2-プロパノール (東京化成) 18.3 mL を混合し、4℃に保った。そこへ 4-クロロブチリルクロリド (東京化成) 21.0 mL を添加、続いて、内温 15℃を越えないようにゆっくりピリジン 15.1 mL を滴下した。滴下後、室温で 30 分攪拌し、500 mLの水を添加後、200 mLの酢酸エチルで目的物を抽出、分液ロートで有機層を分取した。その有機層を飽和食塩水で5回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後濃縮し、32.1 gのオイル状の化合物 c を得た。¹H-NMR (CDCl₃) , δ 値 TMS 基準 : 1.2 ~ 1.3 (3 H, d) ; 2.0 ~ 2.2 (2 H, dd) ; 2.2 ~ 2.4 (2 H, t) ; 3.3 (3 H, s) ; 3.4 ~ 3.5 (2 H, d) ; 3.5 ~ 3.7 (2 H, t) ; 5.0 ~ 5.2 (1 H, m)

化合物 d の合成

炭酸カリウム (和光純薬) 23.9 g、ヨウ化カリウム (和光純薬) 28.7 g のアセトン懸濁溶液 50 mL に、化合物 b 23.0 g と化合物 c 31.0 g を室温で混合した。攪拌しながら1時間還流させ

室温に戻した。不溶物をろ別後、ろ液に500 mLの水を加え、150 mLの酢酸エチルで目的物を抽出、分液ロートで有機層を分取した。その有機層を飽和食塩水で5回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後濃縮し、51.5 gのオイル状の化合物dを得た。¹H-NMR (DMSO-d₆), δ値TMS基準: 1.1~1.2 (3H, d); 1.8~1.9 (2H, m); 2.4~2.5 (2H, t); 3.1~3.2 (2H, t); 3.2~3.3 (3H, s); 3.3~3.4 (2H, d); 4.9~5.1 (1H, m); 7.7~8.0 (2H, dd); 8.0~8.1 (1H, s)

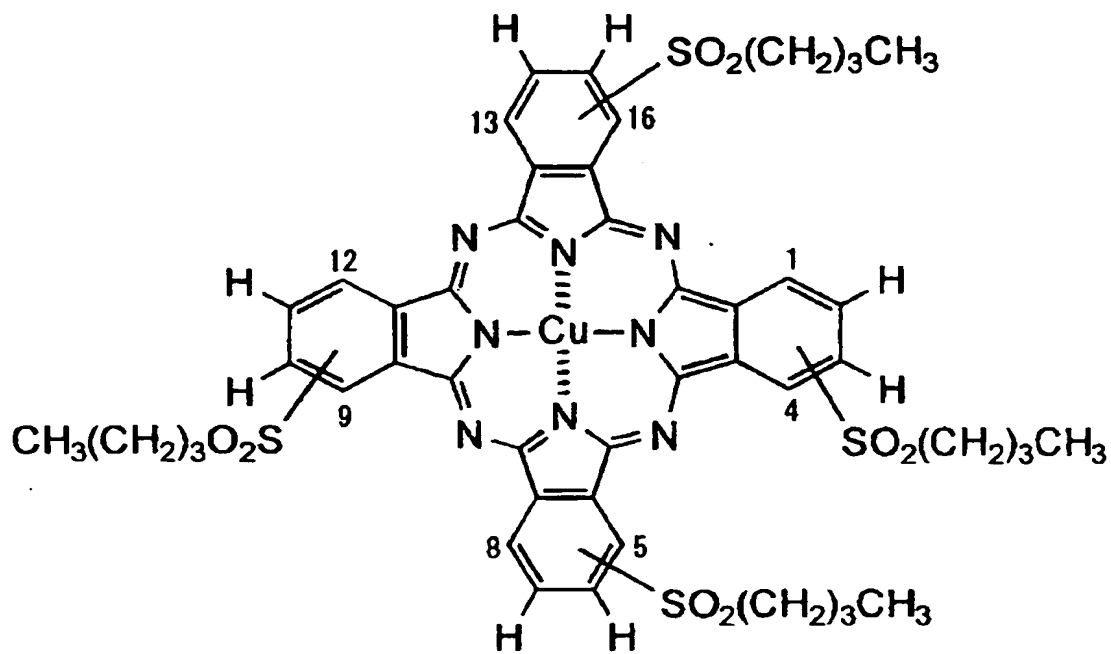
化合物eの合成

50.0 gの化合物dを100 mLの酢酸に混合し、氷浴中、内温10℃で攪拌しているところへ、2.6 g Na₂WO₄ · 2H₂Oを添加した。引き続き、30 mLの過酸化水素水(30%)を発熱に注意しながら徐々に滴下した。内温15~20℃で30分間攪拌した後、反応液を内温60℃まで加温して、同温度で1時間攪拌した。20℃まで冷却した後、反応液に500 mLの酢酸エチルと1000 mLの水を注入し、分液ロートで振盪後、有機層を分取した。有機層を500 mLの飽和食塩水で3回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後濃縮し、49.1 gのオイル状の化合物eを得た。¹H-NMR (DMSO-d₆), δ値TMS基準: 1.1~1.2 (3H, d); 1.7~1.9 (2H, m); 2.3~2.5 (2H, t); 3.2~3.3 (3H, s); 3.3~3.4 (2H, d); 3.5~3.6 (2H, t); 4.9~5.0 (1H, m); 8.3~8.5 (2H, dd); 8.6~8.7 (1H, s)

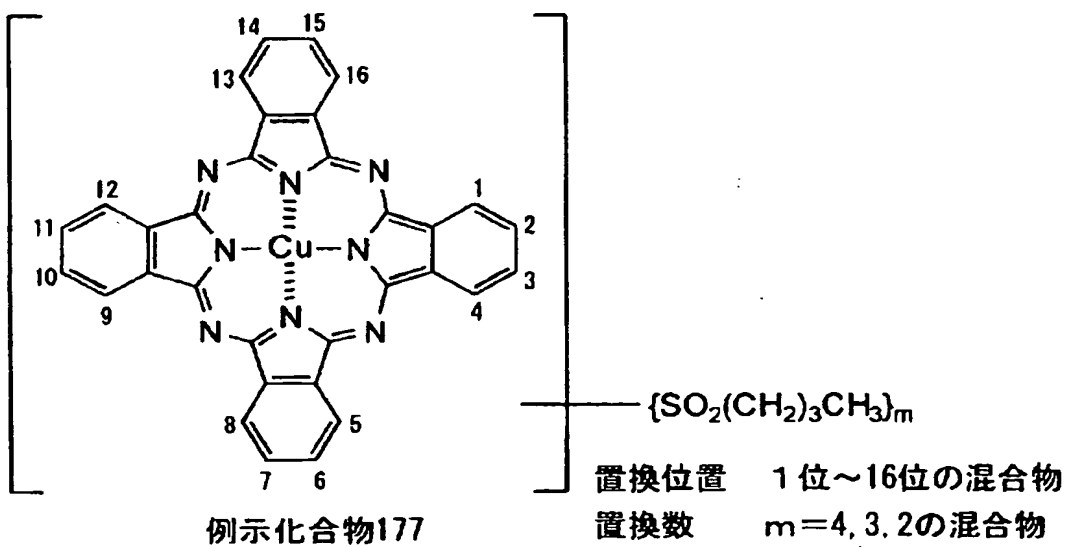
本発明例示化合物177の合成

冷却管の付いた三つ口フラスコに、1-メトキシ-2-プロパノール

(東京化成) 200.0 mLを加え、そこに化合物 e 46.0 gを加え攪拌しながら室温で1.0 mLの1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)を滴下した。引き続き、反応液を内温100℃まで加温して、塩化銅(II) 4.41 gを添加した。同温度で3時間攪拌後、室温まで冷却し不溶物をろ別した。200 mLのアセトニトリルで不溶物を洗浄後、ろ液に1300 mLのメタノールを滴下して晶析し、得られた粗結晶をヌッチェでろ過した。その結晶を200 mLのメタノールでかけ洗いをし乾燥させて、24.2 gの例示化合物 177を青色結晶として得た。 λ_{\max} (吸収極大波長): 675.5 nm; ϵ_{\max} (吸収極大波長におけるモル吸光係数) = 1.85×10^5 (DMF中)。得られた化合物を分析(質量分析法: ESI-MS、元素分析等種々の機器解析方法により測定)した結果、本明細書中で定義したフタロシアニン銅(II)-置換位置が、 β -位置換型(それぞれの各ベンゼン核の(2または3位)、(6または7位)、(10または11位)、(14または15位)に-(SO₂-(CH₂)₃-CO₂-CH(CH₃))CH₂-OCH₃)基を1個、銅フタロシアニン-分子中-(SO₂-(CH₂)₃-CO₂-CH(CH₃))CH₂-OCH₃)基を合計4個有する}であることが確認できた。



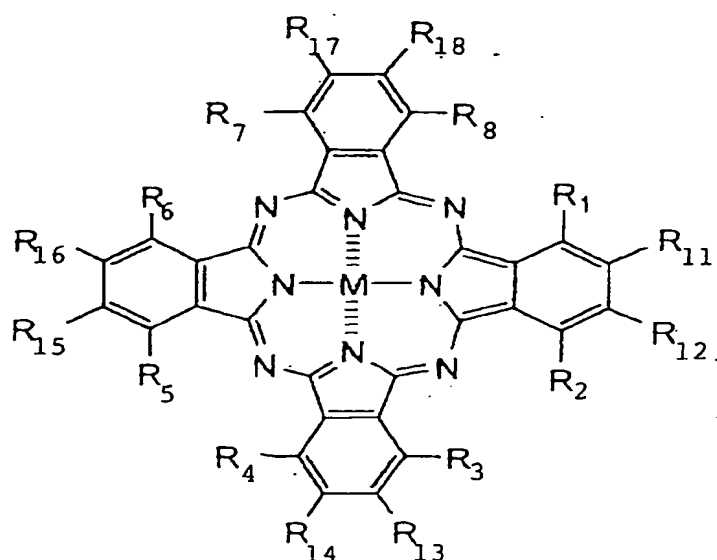
例示化合物176



[フタロシアニン色素]

更に、上記一般式 (II) で表されるフタロシアニン化合物について詳細に説明する。なお、該フタロシアニン化合物は、油溶性であるためイオン性親水性基を分子内に有しない。

一般式 (II)



一般式 (II) において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ

基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリー
ルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ
環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、またはアシル基を表し、各々はさら
に置換基を有していてもよい。R₁-R₈の具体例及び好ましい例は、前記Y₁-Y₄
と同様である。

なかでも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、ア
ルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スル
ファモイル基およびアルコキシカルボニル基が好ましく、特に水素原子、ハロゲ
ン原子、シアノ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇及びR₁₈は、それぞれ独立に、
水素原子、ハロゲン原子又は置換スルファモイル基を表す。但し、R₁₁とR₁₂、
R₁₃とR₁₄、R₁₅とR₁₆、及びR₁₇とR₁₈の各々につき、少なくともいずれか
一方が置換スルファモイル基を表し、且つ4個以上存在する置換スルファモイル
基のうち少なくとも1つは、炭素数2以上の置換基を有する。かつ、R₁、R₂、
R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇及
びR₁₈で表される置換基の炭素数の総和は、8以上である。

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆、
R₁₇及びR₁₈が、更に有することが可能な置換基としては、前記一般式(I)
のY₁~Y₄及びZが有することができる置換基を挙げることができる。

好ましくは、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇及びR₁₈が表す
スルファモイル基は、置換基を有するスルファモイル基である。置換基の例には、
アルキル基、アリール基が含まれる。

好ましくは、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇及びR₁₈が表す

置換スルファモイル基において、置換基を更に置換してもよい基としては、上記置換基 $R_1 \sim R_8$ で例示した基を挙げることができる。

Mは、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物、または金属ハロゲン化物を表す。Mとして好ましいものは、一般式 (I) のMと同じである。

また、一般式 (II) で表されるフタロシアニン化合物は、L (2価の連結基) を介して Pc (フタロシアニン環) が2量体 (例えば、 $Pc-M-L-M-Pc$) または3量体を形成してもよく、そのとき複数個存在するMは、それぞれ同一であっても異なるものであってもよい。

Lで表される2価の連結基は、オキシ基 $-O-$ 、チオ基 $-S-$ 、カルボニル基 $-CO-$ 、スルホニル基 $-SO_2-$ 、イミノ基 $-NH-$ 、メチレン基 $-CH_2-$ 、及びこれらを組み合わせて形成される基が好ましい。

一般式 (II) で表されるフタロシアニン化合物として特に好ましい化合物は、下記 (イ) ~ (ニ) の組み合わせを有する化合物である。

(イ) R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 に関しては、これらが、それぞれ独立に、水素原子またはハロゲン原子、シアノ基であり、特に水素原子またはハロゲン原子であり、その中でも水素原子であるのが最も好ましい。

(ロ) R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 及び R_{18} に関しては、これらが、それぞれ独立に、水素原子または置換スルファモイル基であることが好ましく、特に、 R_{11} 及び R_{12} 、 R_{13} 及び R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} 、 R_{17} 及び R_{18} の各組み合わせにおいて、少なくともいずれか一方が置換スルファモイル基であることが好ましく、その中でも、スルファモイル基の置換基がすべて炭素数2以上の置換基を有していることが好ましい。

(ハ) Mは、Cu、Ni、ZnまたはAlであることが好ましく、なかでもCuであることが最も好ましい。

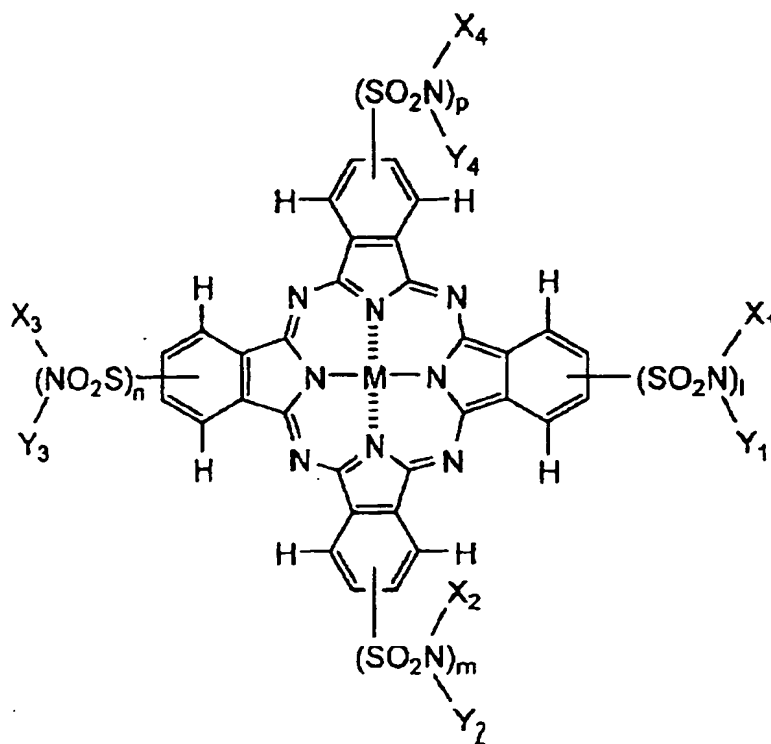
一般式 (II) で表されるフタロシアニン化合物は、分子中に炭素数 2 以上の親油性基を少なくとも 1 個以上有するものが好ましく、特に、炭素数 3 以上の親油性基であるのが好ましい、その中でも親油性基の和が、炭素数 8 以上の置換基であることが最も好ましい。

一般式 (II) で表されるフタロシアニン化合物は、フタロシアニン化合物分子中に炭素数の和が 8 以上の置換基を有している場合、親油性媒体中に対する溶解性または分散性がとくに良好となる。

尚、一般式 (II) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも 1 つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

一般式 (II) で表されるフタロシアニン化合物の中でも、上記一般式 (VI) で表される構造のフタロシアニン化合物がさらに好ましい。以下に、本発明の一般式 (VI) で表されるフタロシアニン化合物について詳しく述べる。

一般式 (VI)



一般式 (VI) において、 X_1 、 X_2 、 X_3 、及び X_4 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアミノ基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。中でも、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基が好ましく、その中でも、水素原子が特に好ましい。

X_1 、 X_2 、 X_3 、及び X_4 が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。アルキル基は、炭素原子数が 1 ～ 12 のアル

キル基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、およびハロゲン原子が含まれる。アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル及びトリフルオロメチルが含まれる。

X_1 、 X_2 、 X_3 、及び X_4 が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。アリール基としては、炭素原子数が6～12のアリール基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基が含まれる。アリール基の例には、フェニル、*p*-トリル、*p*-メトキシフェニル、及び*o*-クロロフェニルが含まれる。

X_1 、 X_2 、 X_3 、及び X_4 が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。シクロアルキル基としては、炭素原子数が5～12のシクロアルキル基が好ましい。シクロアルキル基の例には、シクロヘキシル基が含まれる。

X_1 、 X_2 、 X_3 、及び X_4 が表すアルケニル基には、置換基を有するアルケニル基および無置換のアルケニル基が含まれる。アルケニル基としては、炭素原子数が2～12のアルケニル基が好ましい。アルケニル基の例には、ビニル基、アリル基等が含まれる。

X_1 、 X_2 、 X_3 、及び X_4 が表すアラルキル基としては、置換基を有するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含まれる。アラルキル基としては、炭素原子数が7～12のアラルキル基が好ましい。アラルキル基の例には、ベンジル基、および2-フェネチル基が含まれる。

X_1 、 X_2 、 X_3 、及び X_4 が表すヘテロ環基には、置換基を有するヘテロ環基および無置換のヘテロ環基が含まれる。ヘテロ環基としては、5員または6員環のヘ

テロ環基が好ましい。ヘテロ環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基および2-フリル基が含まれる。

X_1 、 X_2 、 X_3 、及び X_4 が更に置換基を有することが可能な時の置換基例は、一般式 (II) 中の R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 及び R_{18} の例と同じであり、好ましい置換基例も同じである。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基又はアリール基を表す。

l 、 m 、 n 、 p は、それぞれ独立に、1または2の整数を表し、特に1であることが好ましい。

一般式 (VI) で表されるフタロシアニン化合物として特に好ましい化合物は、下記 (イ) ~ (ホ) の組み合わせを有する化合物である。

(イ) X_1 、 X_2 、 X_3 、及び X_4 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基であり、特に好ましいのは水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基であり、その中でも特に好ましいのが水素原子である。

(ロ) Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 は、それぞれ独立に、置換アルキル基又は置換アリール基であり、特に好ましいのは、スルホ基、スルホニル基、スルファモイル基又はアシル基、あるいはこれらの基を置換基として有する基で置換したアリール基である。

(ハ) l 、 m 、 n 、 p は、1であることが好ましい。

(ニ) M は、 Cu 、 Ni 、 Zn 、 Al が好ましく、なかでも特に Cu が最も好ましい。

(ホ) X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 の少なくとも1つは、炭素数2

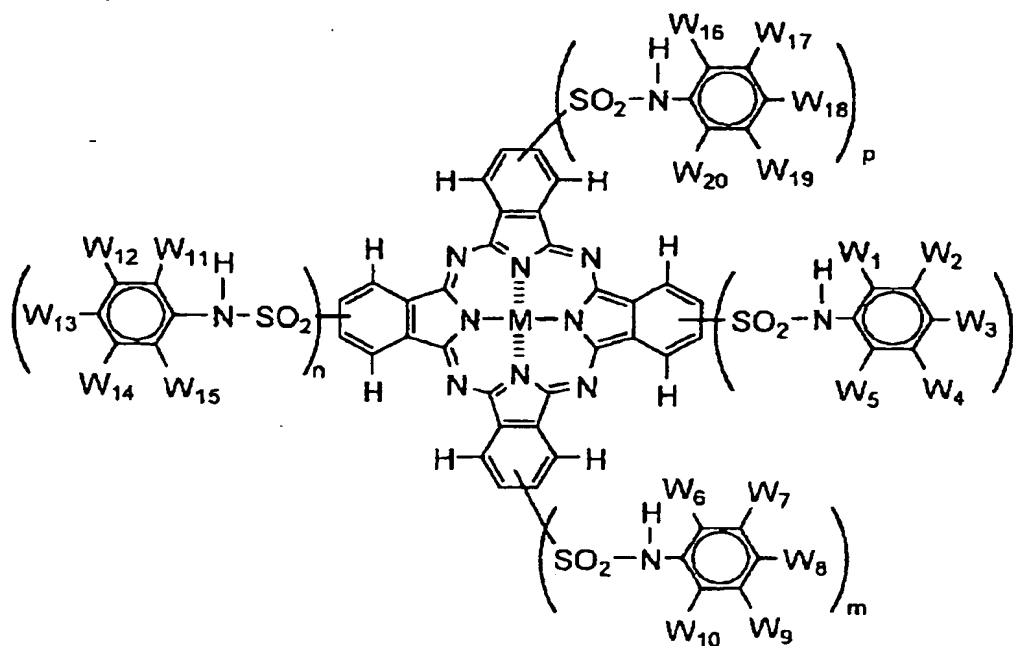
以上の置換基を表し、且つ、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 で表される置換基の炭素数の総和が 8 以上ことが好ましく、特に、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 の少なくとも 1 つは、炭素数 2 以上の置換基を表し、且つ、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 で表される置換基の炭素数の総和が 8 以上であるのが好ましく、その中でも Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 の少なくとも 1 つは、炭素数 2 以上の置換基を表し、且つ、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 で表される置換基の炭素数の総和が 10 以上であることが最も好ましい。

一般式 (II) および一般式 (VI) で表されるフタロシアニン化合物は、分子内に少なくとも 4 つ以上の置換スルファモイル基を有しているので、親油性媒体中に対する溶解性または分散性が良好となる。

なお、一般式 (VI) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも 1 つが好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が好ましい基である化合物が最も好ましい。

一般式 (VI) で表されるフタロシアニン化合物の中でも、上記一般式 (X) で表される構造のフタロシアニン化合物がさらに好ましい。以下に、本発明の一般式 (X) で表されるフタロシアニン化合物について詳しく述べる。

一般式 (X)



一般式 (X) において、 $W_1 \sim W_{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基又はアシル基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。

その中でも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリアル基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アミド基、アリアルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、アシル基またはイオン性親水性基が好ましく、更に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基及びスルホニル基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、スルファモイル基、スルホニル基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

但し、 $W_1 \sim W_5$ 、 $W_6 \sim W_{10}$ 、 $W_{11} \sim W_{15}$ 、 $W_{16} \sim W_{20}$ の各々につき、いずれかが置換スルファモイル基であることが好ましい。

M、l、m、n及びpは、それぞれ一般式(VI)におけるM、l、m、n及びpと同義であり、好ましいM、l、m、n及びpの例も同じである。

一般式(X)で表されるフタロシアニン化合物として特に好ましい組み合わせは以下の通りである。

$W_1 \sim W_{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、アシルアミノ基($-\text{NHCOR}$)、スルホンアミド基($-\text{NHSO}_2-\text{R}$)、カルバモイル基($-\text{CONHR}$)、スルファモイル基、スルホニル基、イオン性親水性基が好ましく、特に好ましくは水素原子、アルキルアミノ基、アシルアミノ基($-\text{NHCOR}$)、スルホンアミド基($-\text{NHSO}_2-\text{R}$)、カルバモイル基($-\text{CONHR}$)、スルファモイル基であり、その中でも最も好ましいのは水素原子、カルバモイル基及びスルファモイル基である。なお、上記カッコ内のRは置換基を表す。

l、m、n、pは、 $4 \leq l + m + n + p \leq 8$ を満たし、それぞれ独立に、1または2であり、特に好ましくは $4 \leq l + m + n + p \leq 6$ を満たし、その中で最も好ましいのは、これらが1($l = m = n = p = 1$)であることである。

Mは、Cu、Ni、Zn、Al等が好ましく、なかでも特にCu、Ni、Zn

が好ましく、特にCuが最も好ましい。

一般式(X)で表されるフタロシアニン化合物は、 $W_1 \sim W_5$ 、 $W_6 \sim W_{10}$ 、 $W_{11} \sim W_{15}$ 、及び $W_{16} \sim W_{20}$ の各々の組の少なくとも一つの組は、該組の中の少なくとも一つが炭素数2以上の置換基を表し、且つ、 $W_1 \sim W_{20}$ で表される置換基の炭素数の総和が8以上であることが好ましく、 $W_1 \sim W_5$ 、 $W_6 \sim W_{10}$ 、 $W_{11} \sim W_{15}$ 、及び $W_{16} \sim W_{20}$ はそれぞれ独立に、いずれも炭素数2以上の置換基を有し、且つ、 $W_1 \sim W_{20}$ で表される置換基の炭素数の総和が8以上であることが特に好ましく、さらに $W_1 \sim W_5$ 、 $W_6 \sim W_{10}$ 、 $W_{11} \sim W_{15}$ 、及び $W_{16} \sim W_{20}$ はそれぞれ独立に、いずれも炭素数3以上の置換基を有し、且つ、 $W_1 \sim W_{20}$ で表される置換基の炭素数の総和が12以上であることが最も好ましい。

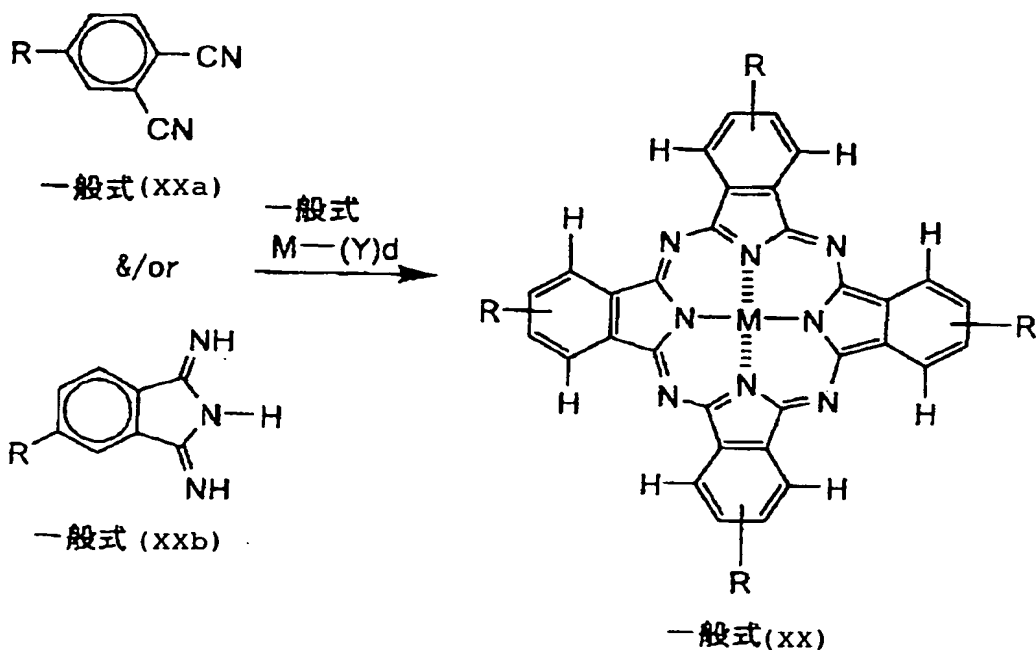
一般式(X)で表されるフタロシアニン化合物は、分子内に少なくとも4つの置換スルファモイル基を有しているので、親油性媒体中に対する溶解性または分散性が良好となる。

なお、一般式(X)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が好ましい基である化合物が最も好ましい。

一般式(X)で表される化合物は、従来知られていない特定の構造の新規な化合物であり、インクジェット用水溶性染料及び該水溶性染料合成中間体として有用であり、また、有用な化学・医薬・農薬有機化合物中間体となり得る化合物である。

上記した本発明の好ましいフタロシアニン化合物である一般式(VI)、(X)及び(X)を代表させた一般式(XX)で表されるフタロシアニン化合物は、例えば一般

式 (XXa) で表されるフタロニトリル化合物及び／または一般式 (XXb) で表されるジイミノインドリン誘導体と $M-(Y)_d$ で表される金属誘導体を反応させることにより合成される。



一般式 (XXa) 及び (XXb) 中、Rは置換スルファモイル基を示し、その置換基は一般式 (VI) 及び (X) の説明で X_1 、 X_2 、 X_3 、及び X_4 並びに Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、及び Y_4 として前記した置換基である。

一般式 (XX) 中、Mは前記一般式 (II)、(VI)、および (X) のMと同一である。 $M-(Y)_d$ で示される金属誘導体としては、前記一般式 (IX) で説明したものと同義である。

金属誘導体と一般式 (XXa) で示されるフタロニトリル化合物の使用量は、モ

ル比で1 : 3 ~ 1 : 6 が好ましい。また、金属誘導体と一般式 (XXb) で示されるジイミノイソインドリン誘導体の使用量は、モル比で1 : 3 ~ 1 : 6 が好ましい。

反応条件も前記一般式 (IX) で記載した例と同じであり、好ましい例も同じである。

一般式 (II) で表されるフタロシアニン化合物の具体例 (例示化合物 II-101 ~ II-145) を下記一般式 (IX') を用いて表 II-1 ~ 表 II-9 に示すが、本発明に用いられるフタロシアニン化合物は、下記の例に限定されるものではない。

一般式 (IX')

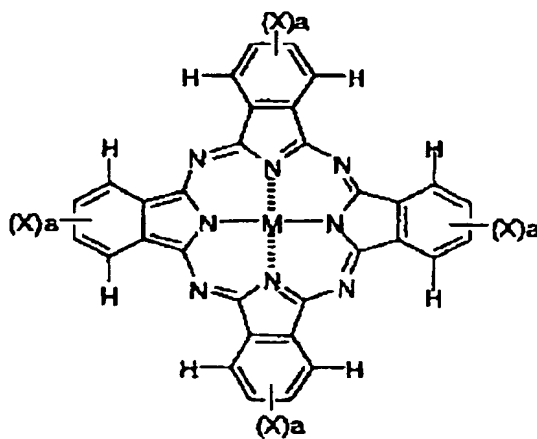


表 II-1

化合物 No.	M	X	a
II-101	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{n})$	1
II-102	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{SO}_2\text{NHC}_4\text{H}_9(\text{i})$	1
II-103	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3\text{O})-\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_7(\text{i})$	1
II-104	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9(\text{n})$	1
II-105	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9(\text{n})$	1

表 II-2

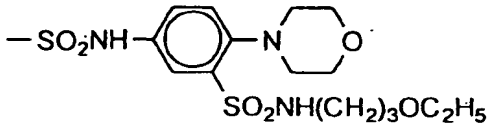
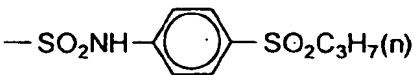
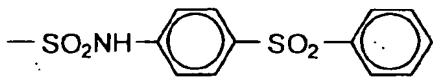
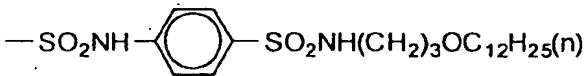
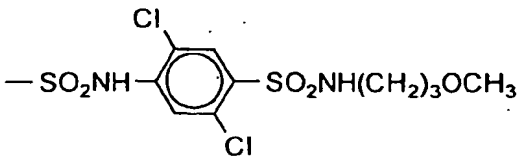
化合物 No.	M	X	a
II-106	Cu		1
II-107	Cu		1
II-108	Cu		1
II-109	Cu		1
II-110	Cu		1

表 II-3

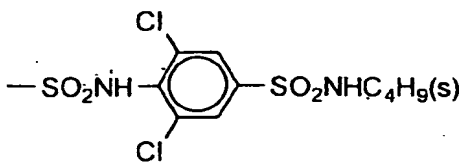
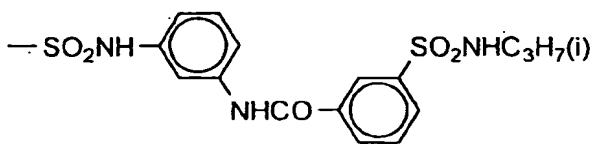
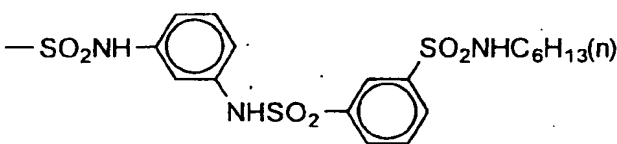
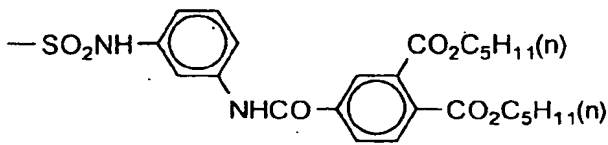
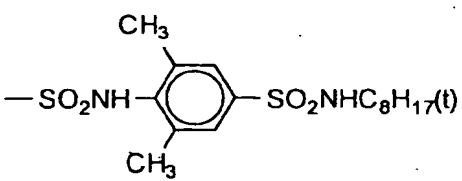
化合物 No.	M	X	a
II-111	Cu		1
II-112	Cu		1
II-113	Cu		1
II-114	Cu		1
II-115	Cu		1

表 II-4

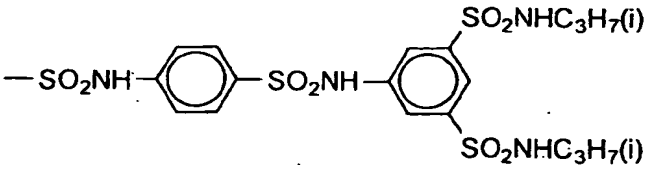
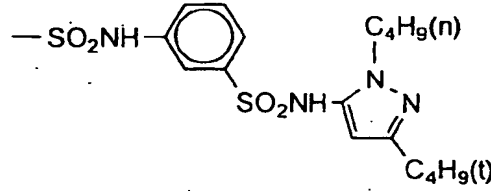
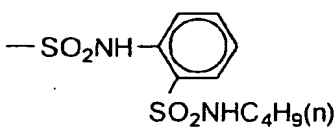
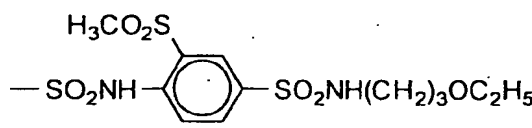
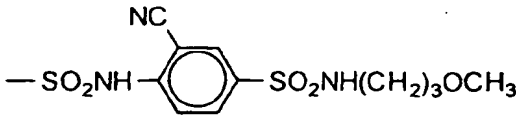
化合物 No.	M	X	a
II-116	Cu		1
II-117	Cu		1
II-118	Cu		1
II-119	Cu		1
II-120	Cu		1

表 II-5

化合物 No.	M	X	a
II-121	Cu		1
II-122	Cu		1
II-123	Cu		1
II-124	Cu		1
II-125	Cu		1

表 II-6

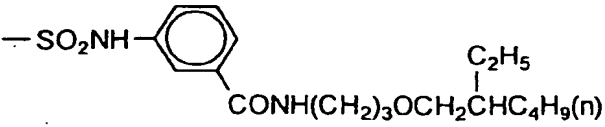
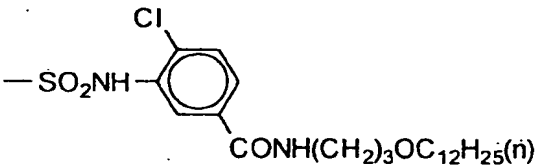
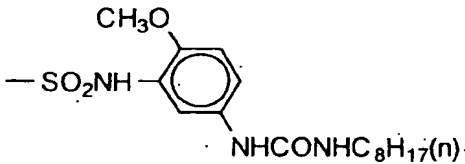
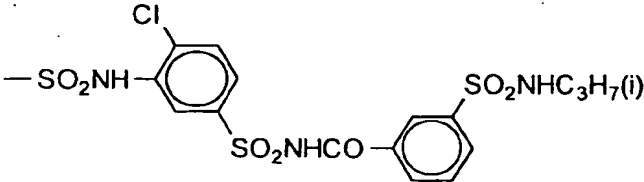
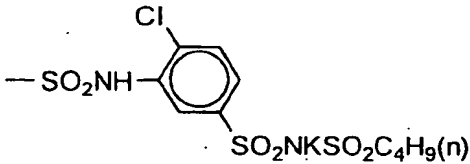
化合物 No.	M	X	a
II-126	Cu		1
II-127	Cu		1
II-128	Cu		1
II-129	Cu		1
II-130	Cu		1

表 II-7

化合物 No.	M	X	a
II-131	Cu	$\text{—SO}_2\text{NH—} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{—SO}_2\text{NHC}_4\text{H}_9\text{(n)}$	1
II-132	Cu	$\begin{array}{c} \text{—SO}_2\text{NH—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_7\text{(i)} \\ \text{(i)C}_3\text{H}_7\text{HNO}_2\text{S—} \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	1
II-133	Cu	$\begin{array}{c} \text{—SO}_2\text{NH—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_7\text{(i)} \\ \text{(i)C}_3\text{H}_7\text{HNO}_2\text{S—} \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	1
II-134	Cu	$\begin{array}{c} \text{—SO}_2\text{NH—} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{(n)C}_4\text{H}_9\text{HNO}_2\text{S—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—SO}_2\text{NHC}_4\text{H}_9\text{(n)} \end{array}$	1
II-135	Cu	$\begin{array}{c} \text{—SO}_2\text{NH—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_7\text{(i)} \\ \text{(i)C}_3\text{H}_7\text{HNO}_2\text{S—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_7\text{(i)} \end{array}$	1

表 II-8

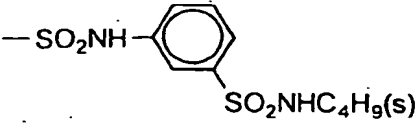
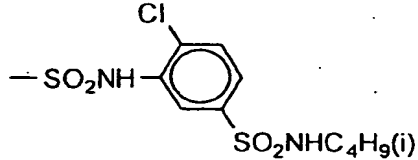
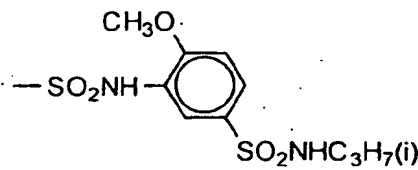
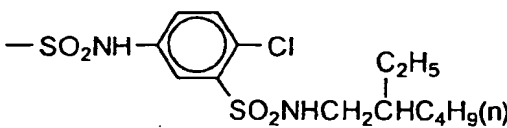
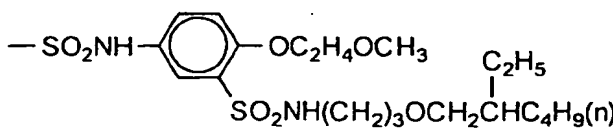
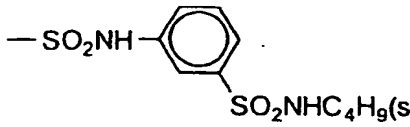
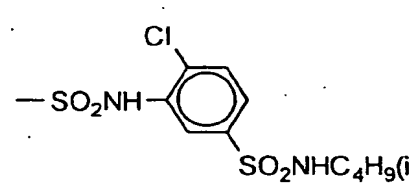
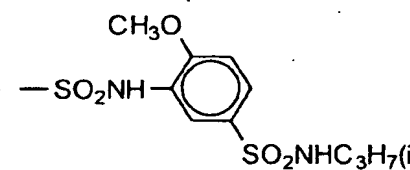
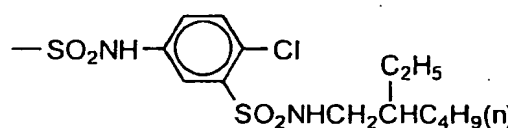
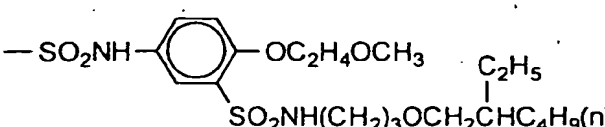
化合物 No.	M	X	a
II-136	Ni		1
II-137	Ni		1
II-138	Ni		1
II-139	Ni		1
II-140	Ni		1

表 II-9

化合物 No.	M	X	a
II-141	Zn		1
II-142	Zn		1
II-143	Zn		1
II-144	Zn		1
II-145	Zn		1

更に、本発明のフタロシアニン化合物の具体例は、下記一般式 (I') を用いて下記表 II-10 (例示化合物 II-146 ~ II-150) に示すが、本発明に用いられるフタロシアニン化合物は、下記の例に限定されるものではない。なお、表中 (X_1, X_2) , (Y_{11}, Y_{12}) , (Y_{13}, Y_{14}) , (Y_{15}, Y_{16}) , (Y_{17}, Y_{18}) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

一般式 (I')

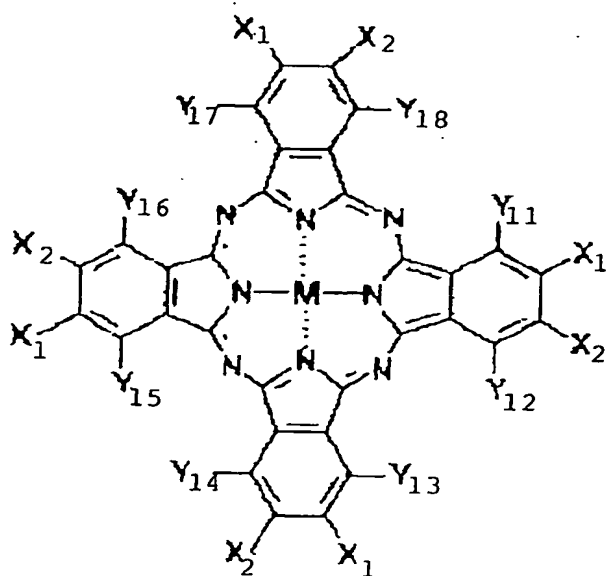
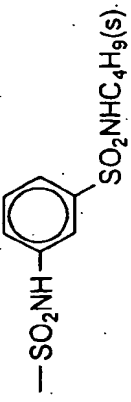
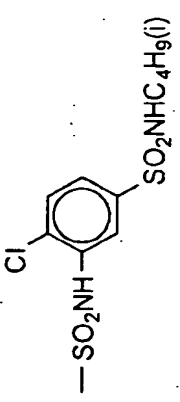
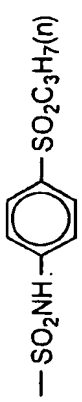
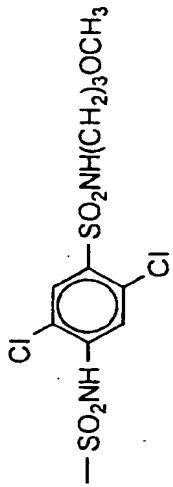
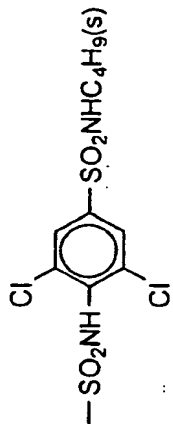


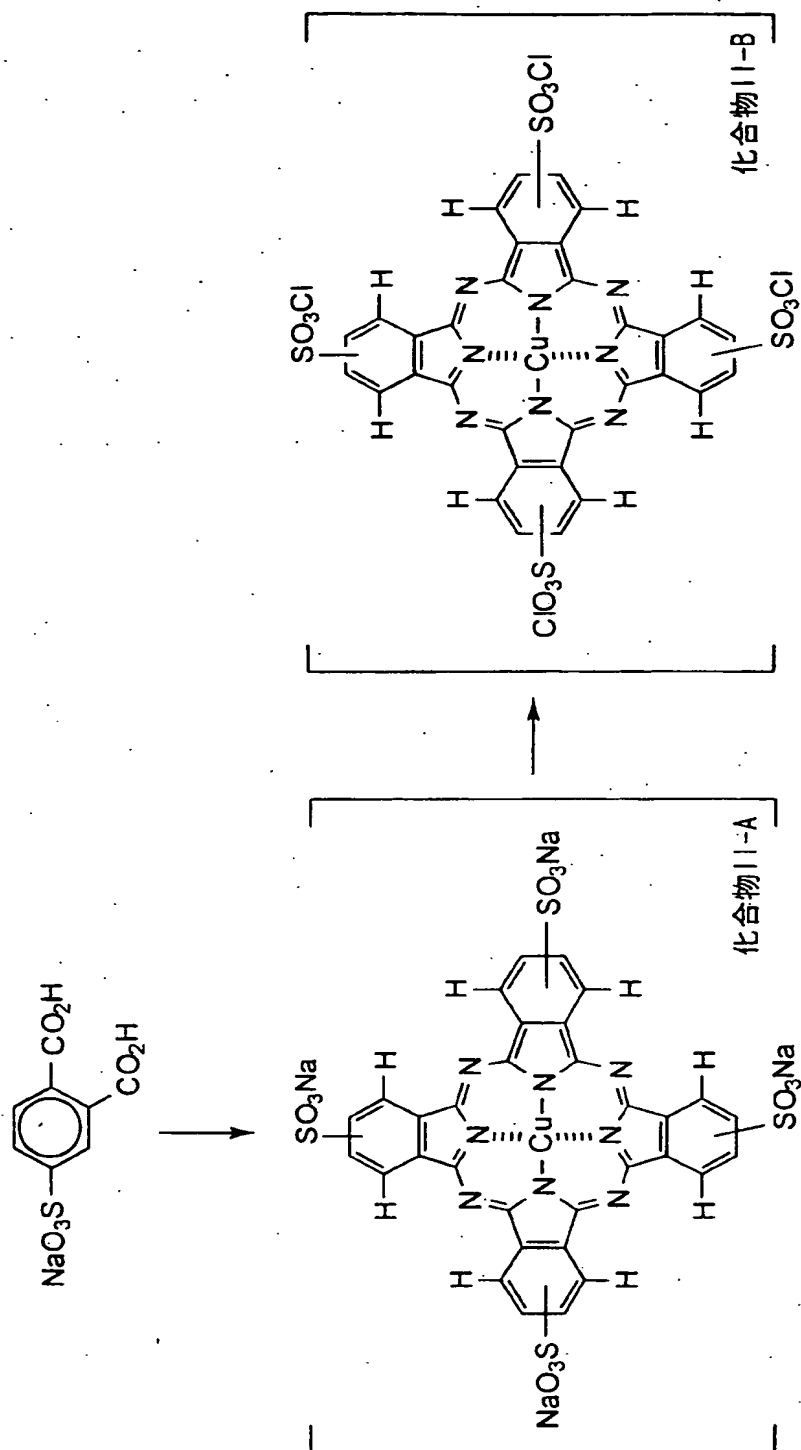
表 II-10

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
II-146	Cu		-Cl	-H -H _i -H	-H -H _i -H	-H -H _i -H	-H -H _i -H
II-147	Cu		-H	-Cl -H	-Cl -H	-Cl -H	-Cl -H
II-148	Cu		-Cl	-H -H _i -H	-H -H _i -H	-H -H _i -H	-H -H _i -H
II-149	Cu		-Cl	-Cl -H	-Cl -H	-Cl -H	-Cl -H
II-150	Cu		-Cl	-H -H _i -H	-H -H _i -H	-H -H _i -H	-H -H _i -H

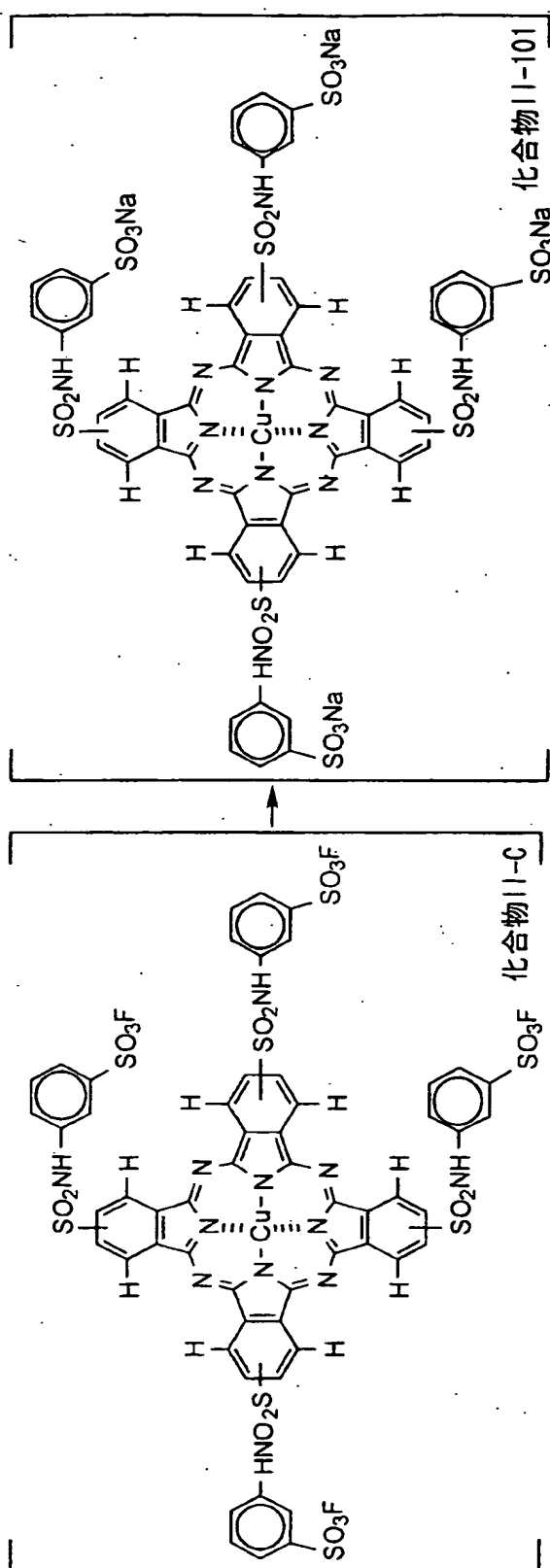
〔合成例〕

以下に、合成例により本発明のフタロシアニン化合物誘導体の合成法を詳しく説明するが、出発物質、色素中間体及び合成ルートについてはこれにより限定されるものでない。なお、下記において、 λ_{\max} は吸収極大波長、 ϵ_{\max} は吸収極大波長でのモル吸光係数をそれぞれ意味する。

本発明の代表的なフタロシアニン化合物は、例えば下記合成ルートから誘導することができる。



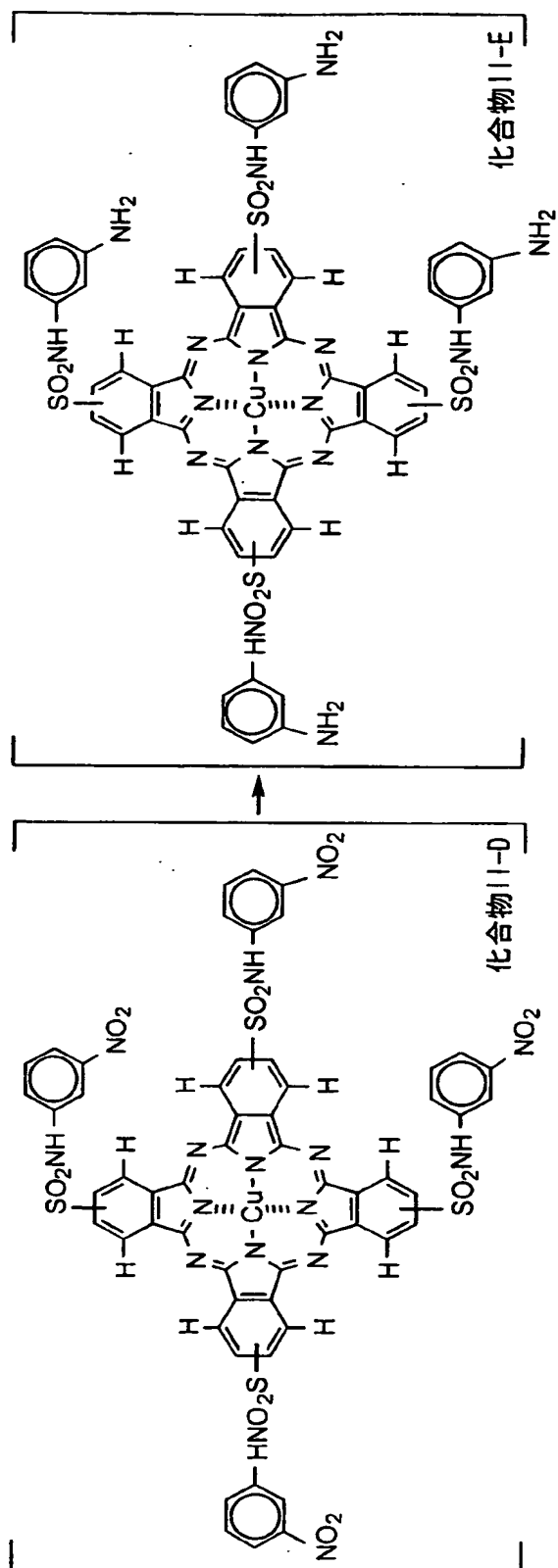
化合物II-B



103

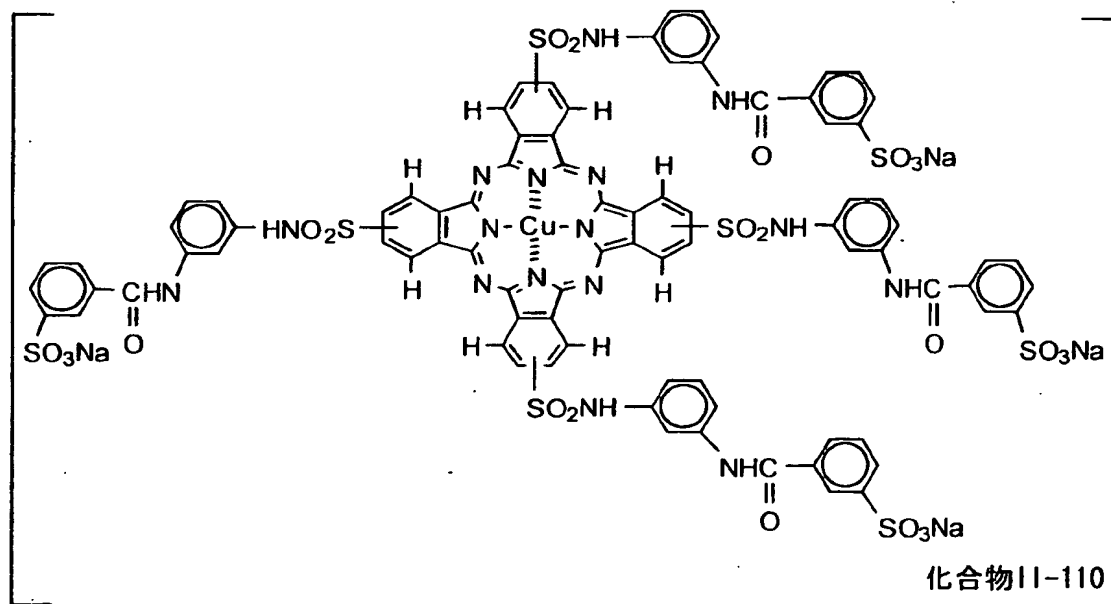
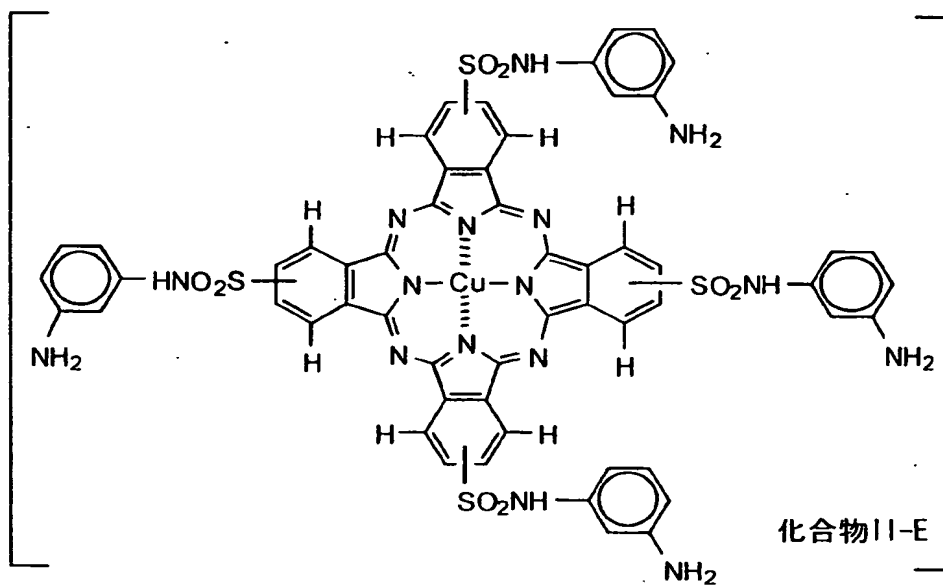
差替え用紙 (規則26)

化合物 11-B



104

差 替 え 用 紙 (規則26)



合成例 II-1 : 化合物 II-A の合成

冷却管の付いた三つ口フラスコに、ニトロベンゼン 100 mL 加え、180℃まで1時間かけて昇温し、そこに4-スルホフタル酸-ナトリウム塩 43.2 g、塩化アンモニウム 4.7 g、尿素 58 g、モリブデン酸アンモニウム 0.68 g、塩化銅 (II) 6.93 g を加え、同温度で6時間攪拌した。反応液を40℃まで冷却したのち、50℃の加温したメタノール 200 mL を注入して、生成した固形物を粉砕しながら室温で1時間攪拌した。得られた分散物をヌッチェでろ過し、400 mL のメタノールで洗浄した。続いて得られた固体を塩化ナトリウムで飽和した 1000 mL の 1 M 塩酸水溶液を加え、煮沸して未反応の銅塩を溶かし出した。冷却後、沈殿した固体をヌッチェでろ過し、100 mL の 1 M 塩酸飽和食塩水溶液で洗浄した。得られた固体を 700 mL の 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液に溶解させた。溶液を攪拌しながら80℃まで加温し、同温度で1時間攪拌した。水溶液を熱時ゴミ取りろ過した後、ろ液を攪拌しながら塩化ナトリウム 270 mL を徐々に添加し塩析した。この塩析液を攪拌しながら80℃まで加温し、同温度で1時間攪拌した。室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、150 mL の 20% 食塩水で洗浄した。引き続き、80% エタノール 200 mL に得られた結晶を加え、1時間還流下攪拌し、室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、更に、60% エタノール水溶液 200 mL に得られた結晶を加え、1時間還流攪拌し、室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、エタノール 300 mL で洗浄後乾燥して、化合物 A 29.25 g を青色結晶として得た。 λ_{\max} : 629.9 nm ; ϵ_{\max} = 6.11×10^4 (水溶液中)。

得られた化合物 A を分析した (質量分析法 : ESI-MS、元素分析、中和滴定等種々の機器解析方法により測定) 結果、本明細書中で定義したフタロシアニ銅 (II)、即ち、置換位置が β -位置換型 [それぞれの各ベンゼン核の (2 または 3 位)、(6 または 7 位)、(10 または 11 位)、(14 または 15 位) に各々スルホ基を 1 個、銅フタロシアニ-分子中スルホ基を合計 4 個有する] であることが確認できた。

合成例 II-2 : 化合物 II-B の合成

冷却管の付いた三口フラスコに、クロロスルホン酸 150 mL を加え、30℃以下で攪拌しながら上記で合成した化合物 A 19.0 g をゆっくり分割添加した。更に、20℃で30分間攪拌した後、25℃以下で60 g の五塩化リンをゆっくり分割添加した。反応液を140℃まで加温し、同温度で3時間攪拌した。80℃まで冷却した後、30 mL の塩化チオニルを15分間かけて滴下した。引き続き、反応液を80℃まで加温し、同温度で2時間攪拌した。10℃まで冷却した後、反応液を1000 mL の水と500 g の氷との混合物に徐々に添加して青色結晶の目的物を析出させた。懸濁液内の温度は、氷を補足的に添加することによって0～5℃に保った。更に室温で1時間攪拌した後に、ヌッチェでろ過し、1500 mL の冷水で洗浄した。引き続き、結晶を150 mL の冷アセトニトリルで洗浄後、減圧下乾燥剤入りのデシケーター内で一晩乾燥して、化合物 II-B (M. W. 970.09) 15.6 g を青色結晶として得た。

得られた化合物 B を分析した結果、本明細書中で定義したフタロシアニン銅 (II)、即ち、置換位置が β -型のテトラスルホニルクロライドであることが確認できた。更に得られた結晶 0.01 部を2-エチルヘキシルオキシプロピルアミン/アセトンでクエンチした後、HPLCにて純度検定 (検出波長 254 nm ; 0.1%酢酸/トリエチルアミン buffer 系 ; THF/H₂O = 7/3) したところ、相対面積% = 90.95% [Cu-Pc(-SO₂NH-R)₄ 誘導体の総和として検定] であった。

合成例 II-3 : 具体的化合物例 II-101 の合成

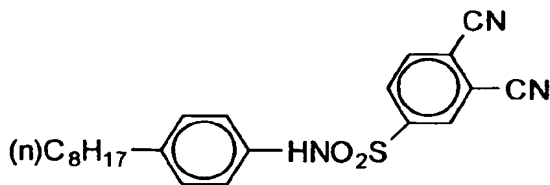
4-オクチルアニリン 6.2 g を50 mL のDMAcに溶解し、内温5度で攪拌しているところへ、上記で合成した化合物 B 3.0 g を徐々に加え反応させた。30分間室温で攪拌後、55℃まで加温し、同温度で1時間攪拌した。20℃まで冷却した後、反応液を300 mL の水にあけて、引き続き室温で30分間攪拌して、析出した粗結晶をヌッチェでろ過し、100 mL の冷水で洗浄し、乾燥した。得られた粗結晶を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂/TH

F) を用いて副生成物〔例えば、 $\text{Cu-Pc-(SO}_3\text{X)}_n(\text{SO}_2\text{NHAr)}_m$ 、
誘導体： $m+n=4$ ， $m \neq 0$ 〕を除去し、例示化合物 II-101 を 4.1 g 得た。
 $\lambda_{\text{max}}=628.5 \text{ nm}$ ； $\epsilon_{\text{max}}=1.84 \times 10^5$ (DMF 中)。

合成例 II-4：具体的化合物例 II-101 の別法による合成

下記化合物 (F) を出発原料として、詳細に説明した反応条件で、 β -位置換型： $\text{Cu-Pc-}\{\text{SO}_2\text{NH-(4-オクチルフェニル)}\}_4$ 誘導体を合成した。

得られた化合物を分析した結果、置換位置の混合分布〔それぞれの各ベンゼン核の (2 または 3 位)、(6 または 7 位)、(10 または 11 位)、(14 または 15 位) に 4-オクチルフェニル基を 1 個〕がわずかに異なるが、銅フタロシアニン 1 分子中に置換スルフェモイル基を合計 4 個有する、本明細書中で定義した β -位置換型の誘導体であり、合成例 II-3 で合成した化合物と同じ化合物であった。(合成ルートは異なるが、合成例 II-3 と合成例 II-4 で合成した化合物が、同一の β -位置換型フタロシアニン銅 (II) であることは有機合成の常識の範囲で明らかである。)



化合物F

[比較化合物の合成例]

比較合成例 II-1

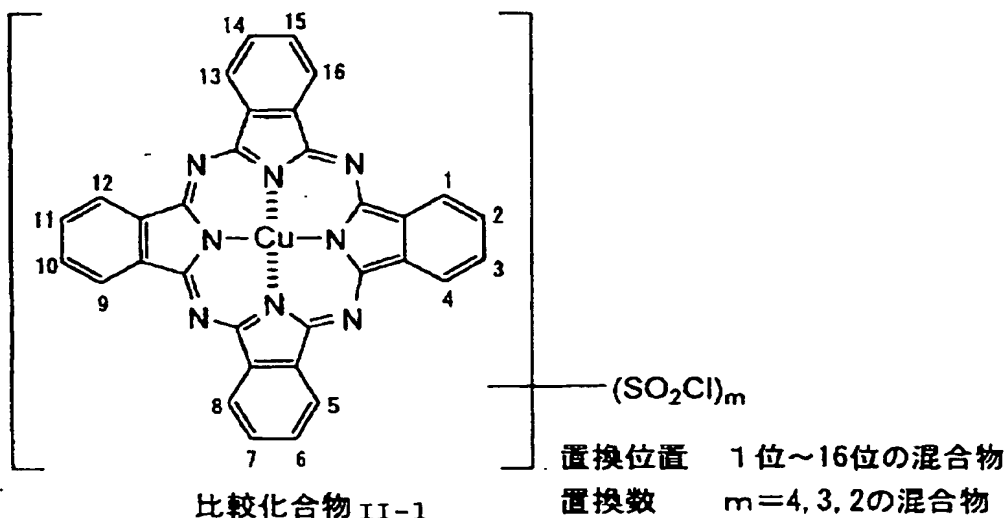
(a) 比較化合物 II-1 の合成

冷却管の付いた三つ口フスコに、クロロスルホン酸 150 mL を加え、攪拌しながら引き続き 20℃ を超えない温度を保ちながら 25.0 g の銅フタロシアニンをゆっくり分割添加した。(発熱するため冷却を同時に実施した)

次いでこの混合物を 100℃ まで、1 時間かけて加温し、更に 135℃ まで 1 時間かけて加温を続け、ガスの発生が終了するまで同温度で 4 時間攪拌した。その後この反応液を 75℃ に冷却した後、30 mL の塩化チオニルを 30 分間かけて滴下した。引き続き、反応液を 80℃ まで加温し、同温度で 2 時間攪拌した。10℃ まで冷却した。

次いで、反応液を 1500 mL の水と 500 g の氷との混合物にゆっくり添加して青色結晶の目的物を析出させた。懸濁液内の温度は、氷を補足的に添加することによって 0～5℃ に保った。更に室温で 1 時間攪拌した後に、ヌッチェでろ過し、2500 mL の冷水で洗浄した。引き続き、結晶を 100 mL の冷アセトニトリルで洗浄後、減圧下乾燥剤入りのデシケーター内で一晚乾燥して、下記で示される比較化合物 II-1 を青色結晶として 35.5 g 得た。

得られた化合物を分析した結果、本明細書中で定義したフタロシアニン銅 (II) の置換位置が α , β -混合型で、且つ置換数がジ-, トリ-, テトラ-混合物のスルホニルクロライドであることが確認できた。得られた結晶 0.01 部を 2-エチルヘキシルオキシプロピルアミン/アセトンでクエンチした後、HPLC にて純度検定 (検出波長 254 nm; 0.1% 酢酸/トリエチルアミン buffer 系; THF/H₂O = 7/3) したところ、相対面積% = 80.52% [Cu-Pc(-SO₂NH-R)_n 誘導体の総和] であった。



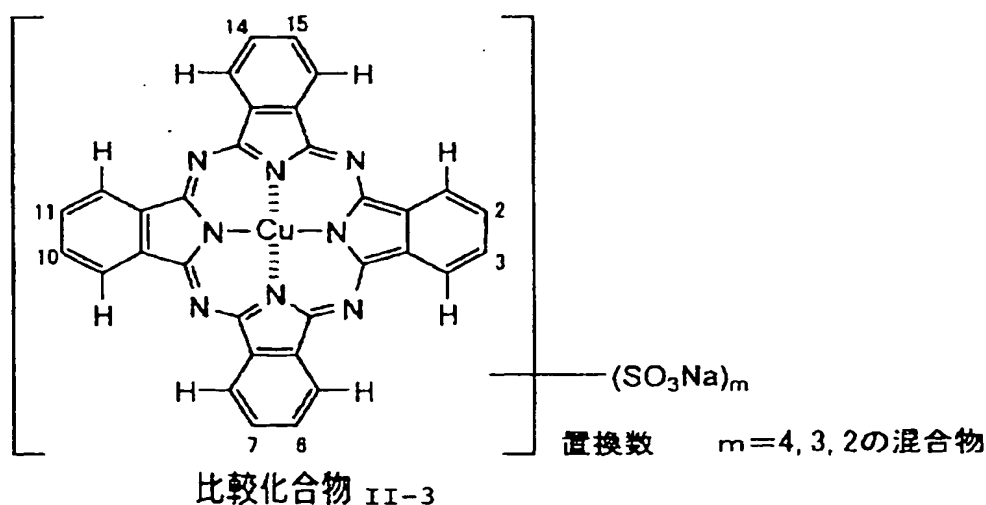
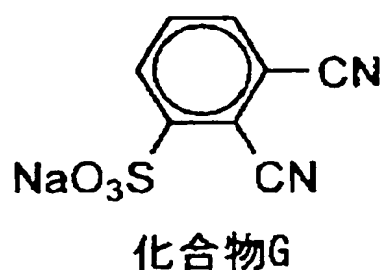
(b) 比較化合物 II-2 の合成

特開平10-130517号、WO 00/08101号、WO 00/08103号等に記載の方法を用いて、比較化合物 II-2 の合成を実施した後、得られた化合物を分析した結果、比較化合物 II-1 と比べて、①置換位置の混合分布がわずかに異なる、②置換数（2置換体、3置換体、4置換体）の混合分布がわずかに異なる、③スルホンクロライドとしての純度〔上述した、Cu-Pc（-SO₂NH-R）_n誘導体の総和として検定〕の差はあるものの、記載の方法（比較化合物1の合成法）で合成した比較化合物 II-1 及び比較化合物 II-2 はいずれも、本明細書中で定義したフタロシアニン銅（II）一置換位置が α, β-混合型で、且つ、置換数がジ-, トリ-, テトラ-混合物のスルホンクロライドであることが確認できた。

(c) 比較化合物 II-3 の合成

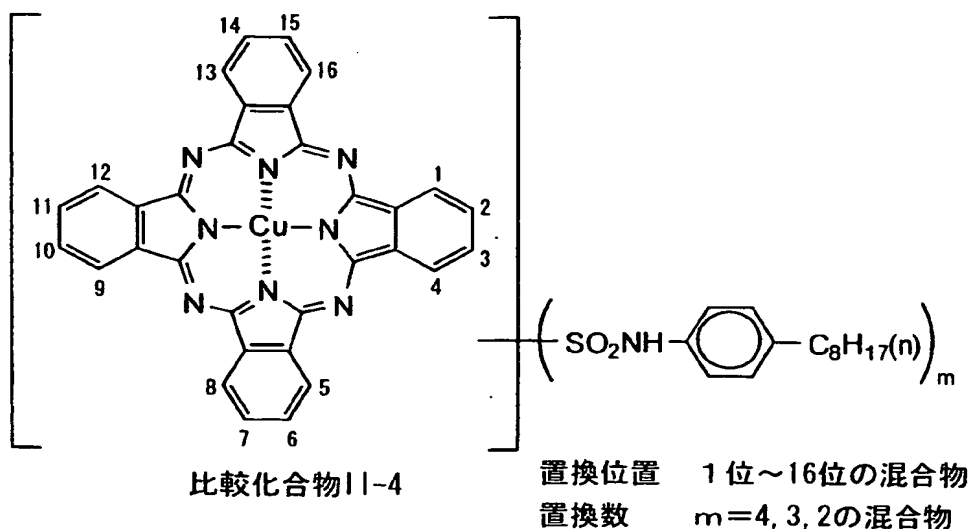
特開平10-204053号公報等に記載の方法を用いて合成した、下記化合

物（G）を出発原料として、該公報に詳細に説明された反応条件で、下記で示される α -位置換型フタロシアニン銅（II）誘導体を合成した。得られた化合物を分析した結果、本明細書中で定義したフタロシアニン銅（II）-置換位置が、 α -位置換型〔それぞれの各ベンゼン核の（1または4位）、（5または8位）、（9または12位）、（13または16位）にスルホ基を1個、銅フタロシアニン-分子中スルホ基を合計4個有する〕であることが確認できた。



(d) 比較化合物 II-4 の合成

上記比較化合物 II-2 を出発原料として、合成例 II-3 と同様の操作を実施して、下記で示される比較化合物 II-4 (具体的化合物例 II-101 誘導体との比較化合物) を得た。



[フタロシアニン化合物]

更に、本発明の一般式 (III) で表されるフタロシアニン化合物について詳細に説明する。該フタロシアニン化合物は、油溶性であるためイオン性親水性基を分子内に有しない。

上記一般式 (III) において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 は、前記一般式 (II) で記載した例と同義であり、好ましい例も同じである。

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 の少なくとも1つは、炭素数2以上の置換基を有し、且つ、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 にさらに置換した置換基の炭素数の総和が8以上である。

l 、 m 、 n 、 p は、それぞれ独立に、1または2の整数を表す。

M は、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物、または金属ハロゲン化物を表す。

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 及び Z_4 が有することができる置換基としては、前記一般式 (II) 中の $R_1 \sim R_8$ で記載した例と同じであり、好ましい例も同じである。

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 が表すヘテロ環基としては、それぞれ独立に飽和ヘテロ環基であっても、不飽和ヘテロ環基であってもよい。また、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 が表すヘテロ環基は、それぞれ独立に、さらに他の環と縮合環を形成していてもよい。

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 が表すヘテロ環基およびその縮合環基の好ましい例をヘテロ環基の置換位置を限定せずに挙げると、それぞれ独立に、イミダゾール基、ベンゾイミダゾール基、ピラゾール基、ベンゾピラゾール基、トリアゾール基、チアゾール、ベンゾチアゾール基、イソチアゾール基、ベンゾイソチアゾール基、オキサゾール基、ベンゾオキサゾール基、チアジアゾール基、ピロール基、ベンゾピロール基、インドール基、イソオキサゾール基、ベンゾイソオキサゾール基、チオフェン基、ベンゾチオフェン基、フラン基、ベンゾフラン基、ピリジン基、キノリン基、イソキノリン基、ピリダジン基、ピリミジン基、ピラジン基、シンノリン基、フタラジン基、キナゾリン基、キノクサリン基等である。

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 が表すヘテロ環基およびその縮合環基の好ましいものは、5～6員含窒素ヘテロ環基（さらに他の環と縮合環を形成可）である。但し、 W_1 、 W_2 、 W_3 、及び W_4 が、それぞれ独立に、6員含窒素ヘテロ環あるいは該ヘテロ環と他の環と縮合環を形成している場合、6員含窒素ヘテロ環を構成する窒素原子数は1個または2個である（6員含窒素ヘテロ環を構成する窒素原子数が3個以上のもの、例えばトリアジン環等は除く）。

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 が表す5～6員含窒素ヘテロ環基およびその縮合環基の更に好ましい例をヘテロ環の置換位置を限定せずに挙げると、それぞれ独立に、イミダゾール基、ベンゾイミダゾール基、ピラゾール基、ベンゾピラゾール基、トリアゾール基、チアゾール基、ベンゾチアゾール基、イソチアゾール基、ベンゾイソチアゾール基、オキサゾール基、ベンゾオキサゾール基、チアジアゾール基、ピロール基、ベンゾピロール基、インドール基、イソオキサゾール基、ベンゾイソオキサゾール基、ピリジン基、キノリン基、イソキノリン基、ピリダジン基、ピリミジン基、ピラジン基、シンノリン基、フタラジン基及びキナゾリン基であり、より好ましくはイミダゾール基、ベンゾイミダゾール基、ピラゾール基、ベンゾピラゾール基、トリアゾール基、チアゾール基、ベンゾチアゾール基、イソチアゾール基、ベンゾイソチアゾール基、オキサゾール基、ベンゾオキサゾール基、チアジアゾール基、ピロール基、ベンゾピロール基、インドール基、イソオキサゾール基及びベンゾイソオキサゾール基であり、その中でもピラゾール基、トリアゾール基、ベンゾチアゾール基及びベンゾイソチアゾール基が最も好ましい。

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 が表すヘテロ環およびその縮合環で、更に置換基を有することが可能な環は、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 の各基が有することが出来る置換基として前記した基で更に置換されていてもよい。

Mは、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物、または金属ハロゲン

化物を表す。Mとして好ましいものは、前記一般式 (I) 中のMと同じである。

また、一般式 (III) で表されるフタロシアニン化合物は、L (2 価の連結基) を介して P c (フタロシアニン環) が 2 量体 (例えば、P c-M-L-M-P c) または 3 量体を形成してもよく、そのとき複数個存在する M は、それぞれ同一であっても異なるものであってもよい。

L で表される 2 価の連結基は、オキシ基-O-、チオ基-S-、カルボニル基-CO-、スルホニル基-SO₂-、イミノ基-NH-、メチレン基-CH₂-、及びこれらを組み合わせて形成される基が好ましい。

l、m、n、p は、それぞれ独立に、 $4 \leq l + m + n + p \leq 8$ を満たす 1 または 2 の整数を表し、好ましくは $4 \leq l + m + n + p \leq 6$ を満たすことであり、最も好ましくは、それぞれが 1 ($l = m = n = p = 1$) である場合である。

前記一般式 (III) で表されるフタロシアニン化合物として好ましい組み合わせは、以下の通りである。

(イ) R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇ 及び R₈ が、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、またはシアノ基であり、特に好ましくは水素原子またはハロゲン原子であり、その中でも水素原子であるのが最も好ましい。

(ロ) ① Z₁、Z₂、Z₃、Z₄ が表すヘテロ環およびその縮合環の少なくとも 1 つは、炭素数 2 以上の置換基を有するヘテロ環およびその縮合環である。

又は

② Z₁、Z₂、Z₃、Z₄、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及び R₈ の少なくとも 1 つは、炭素数 2 以上の置換基を有し、且つ、Z₁、Z₂、Z₃、Z₄、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及び R₈ に置換した置換基の炭素数の総和が 8 以上である。あるいは、

③ Z₁、Z₂、Z₃、Z₄ の少なくとも 1 つは、炭素数 2 以上の置換基を有し、且つ、

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 に置換した置換基の炭素数の総和が8以上である。

④より好ましくは、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 の少なくとも1つは、炭素数2以上の置換基を有し、且つ、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 に置換した置換基の炭素数の総和が10以上であるか、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 の少なくとも1つは、炭素数3以上の置換基を有し、且つ、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 にさらに置換した置換基の炭素数の総和が10以上である。

(ハ) Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 が表すヘテロ環およびその縮合環が、ヘテロ環の置換位置を限定せずに挙げると、イミダゾール基、ベンゾイミダゾール基、ピラゾール基、ベンゾピラゾール基、トリアゾール基、チアゾール基、ベンゾチアゾール基、イソチアゾール基、ベンゾイソチアゾール基、オキサゾール基、ベンゾオキサゾール基、チアジアゾール基、ピロール基、ベンゾピロール基、インドール基、イソオキサゾール基及びベンゾイソオキサゾール基であり、その中でもピラゾール基、トリアゾール基、ベンゾチアゾール基及びベンゾイソチアゾール基であるのが最も好ましい。

(ニ) l 、 m 、 n 、 p が、それぞれ独立に、1または2の整数であり、特に1であることが好ましい。

(ホ) M が、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物、または金属ハロゲン化物を表し、特にCu、Ni、Zn、Alが好ましく、なかでも特にCuが最も好ましい。

一般式(III)で表されるフタロシアニン化合物の中でも、上記一般式(VII)で表される構造のフタロシアニン化合物がさらに好ましい。以下に、本発明の一般式(VII)で表されるフタロシアニン化合物について詳しく述べる。

上記一般式(VII)において、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 l 、 m 、 n 、 p 及び M は、前記一般式(III)中の Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 l 、 m 、 n 、 p 及び M と各々同義であり、好ましい例も同様である。

一般式 (VII) で表されるフタロシアニン化合物の中でも、特に好ましい置換基の組み合わせは、前記一般式 (III) 中の特に好ましい置換基の組み合わせと同様である。なお、前記一般式 (VII) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも 1 つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

上記一般式 (VII) で表されるフタロシアニン化合物の中でも、上記一般式 (XI) で表される構造のフタロシアニン化合物がさらに好ましい。以下に、本発明の一般式 (XI) で表されるフタロシアニン化合物について詳しく述べる。

W_1 、 W_2 、 W_3 、及び W_4 は、それぞれ独立に、5～6 員含窒素ヘテロ環あるいは該ヘテロ環と他の環との縮合環を形成するのに必要な原子群を表す。但し、 W_1 、 W_2 、 W_3 、及び／又は W_4 が、6 員含窒素ヘテロ環あるいは該ヘテロ環と他の環と縮合環を形成する原子群である場合、6 員含窒素ヘテロ環あるいは縮合環を構成する窒素原子数は 1 個または 2 個であり、6 員含窒素ヘテロ環を構成する窒素原子数が 3 個以上の環、例えばトリアジン環等は除く。

M は、上記一般式 (VII) における M と同義である。

一般式 (XI) において、 W_1 、 W_2 、 W_3 、及び W_4 が形成する 5～6 員含窒素ヘテロ環およびその縮合環の好ましい例は、イミダゾール基、ベンゾイミダゾール基、ピラゾール基、ベンゾピラゾール基、トリアゾール基、チアゾール基、ベンゾチアゾール基、イソチアゾール基、ベンゾイソチアゾール基、オキサゾール基、ベンゾオキサゾール基、チアジアゾール基、ピロール基、ベンゾピロール基、インドール基、イソオキサゾール基、ベンゾイソオキサゾール基、ピリジン基、キノリン基、イソキノリン基、ピリダジン基、ピリミジン基、ピラジン基、シンノリン基、フタラジン基及びキナゾリン基であり、より好ましくはイミダゾール基、ベンゾイミダゾール基、ピラゾール基、ベンゾピラゾール基、トリアゾール基、

チアゾール基、ベンゾチアゾール基、イソチアゾール基、ベンゾイソチアゾール基、オキサゾール基、ベンゾオキサゾール基、チアジアゾール基、ピロール基、ベンゾピロール基、インドール基、イソオキサゾール基及びベンゾイソオキサゾール基であり、その中でもピラゾール基、トリアゾール基、ベンゾチアゾール基及びベンゾイソチアゾール基が最も好ましい。

一般式 (XI) で表されるフタロシアニン化合物は、分子内に少なくとも 1 個、好ましくは 4 個の炭素数 2 以上の置換基を有していると、油性媒体中に対する溶解性または分散性が良好となる。

M は、Cu、Ni、Zn、Al 等が好ましく、なかでも特に Cu、Ni、Zn が好ましく、特に Cu が最も好ましい。

一般式 (XI) で表されるフタロシアニン化合物の中でも、特に好ましい置換基の組み合わせは、 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が形成する 5 ～ 6 員含窒素ヘテロ環およびその縮合環が、それぞれ独立に、イミダゾール基、ベンゾイミダゾール基、ピラゾール基、ベンゾピラゾール基、トリアゾール基、チアゾール基、ベンゾチアゾール基、イソチアゾール基、ベンゾイソチアゾール基、オキサゾール基、ベンゾオキサゾール基、チアジアゾール基、ピロール基、ベンゾピロール基、インドール基、イソオキサゾール基及びベンゾイソオキサゾール基であり、その中でもピラゾール基、トリアゾール基、ベンゾチアゾール基及びベンゾイソチアゾール基であるのが最も好ましい。

一般式 (XI) で表されるフタロシアニン化合物において、 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が形成する 5 ～ 6 員含窒素ヘテロ環およびその縮合環のいずれか一つには、置換基として、炭素数 2 以上の置換基を有し、且つ、 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が有する置換基の炭素数の総和が 8 以上であることが好ましく、 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 はそれぞれ独立に、いずれも炭素数 2 以上の置換基を有し、且つ、その置換基の炭素数の総

和が 8 以上であることが特に好ましく、さらに W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 がいずれも炭素数 3 以上の置換基を有し、且つ、置換基の炭素数の総和が 12 以上であることが最も好ましい。

なお、一般式 (XI) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも 1 つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

本発明の一般式 (III) の化合物は、前記一般式 (XX) で説明した反応により、同様にして合成することができる。

金属誘導体と一般式 (XXa) で示されるフタロニトリル化合物の使用量は、モル比で 1 : 3 ~ 1 : 6 が好ましい。また、金属誘導体と一般式 (XXb) で示されるジイミノイソインドリン化合物の使用量は、モル比で 1 : 3 ~ 1 : 6 が好ましい。

一般式 (III) で表されるフタロシアニン化合物の具体例 (例示化合物 III-101 ~ III-145) を下記一般式 (IX') を用いて表 II-1 ~ 表 II-9 に示すが、本発明に用いられるフタロシアニン化合物は、下記の例に限定されるものではない。

一般式 (IX')

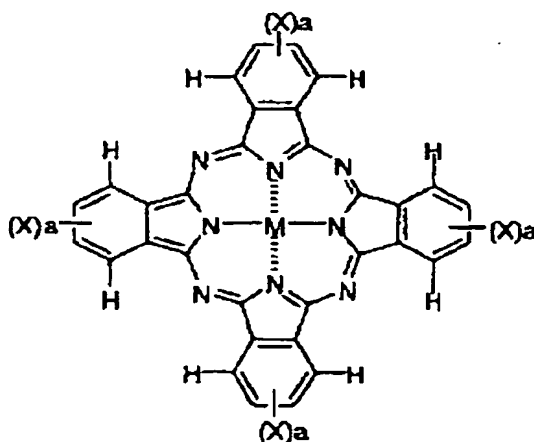


表 III-1

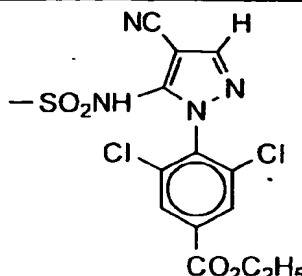
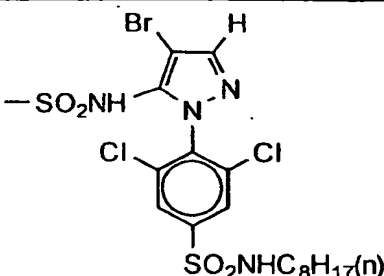
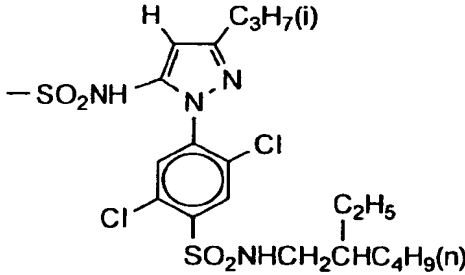
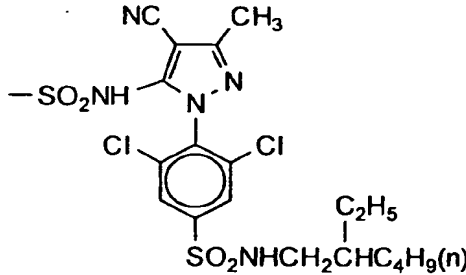
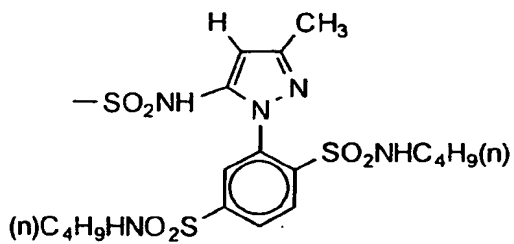
化合物 No.	M	X	a
III-101	Cu		1
III-102	Cu		1
III-103	Cu		1
III-104	Cu		1
III-105	Cu		1

表 III-2

化合物 No.	M	X	a
III-106	Cu		1
III-107	Cu		1
III-108	Cu		1
III-109	Cu		1
III-110	Cu		1

表 III-3

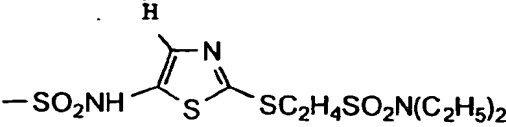
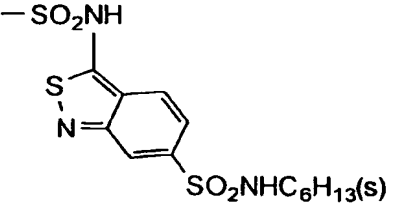
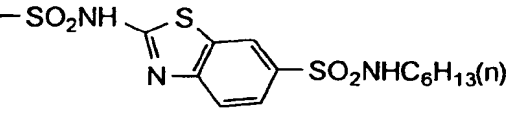
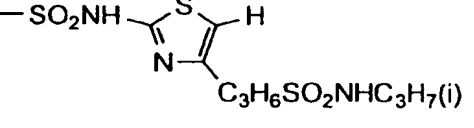
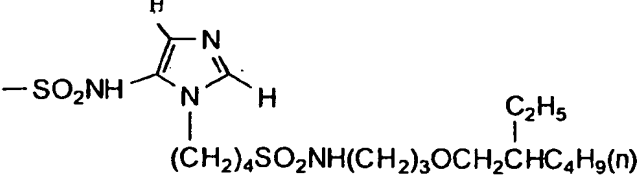
化合物 No.	M	X	a
III-111	Cu		1
III-112	Cu		1
III-113	Cu		1
III-114	Cu		1
III-115	Cu		1

表 III-4

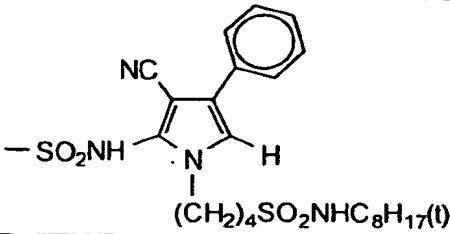
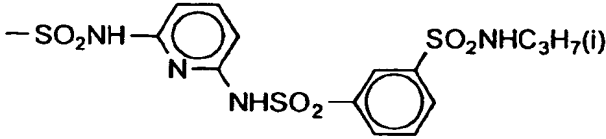
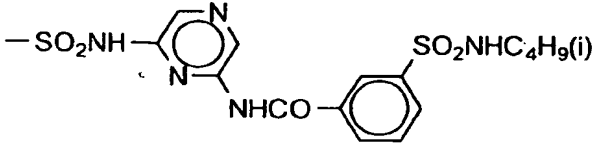
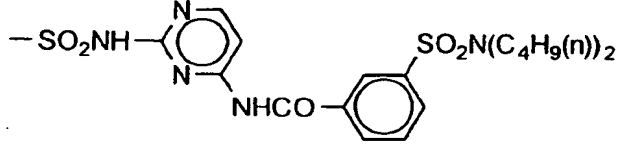
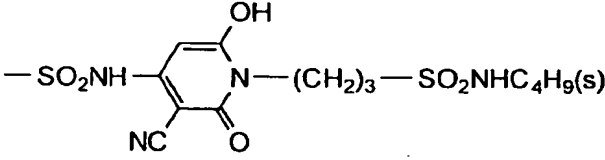
化合物 No.	M	X	a
III-116	Cu		1
III-117	Cu		1
III-118	Cu		1
III-119	Cu		1
III-120	Cu		1

表 III-5

化合物 No.	M	X	a
III-121	Cu	<chem>CC1=C(C(=O)Nc2ccc(cc2)S(=O)(=O)NC(C)(C)C)SC(=O)O</chem>	1
III-122	Cu	<chem>CC1=C(C(=O)Nc2ccc(cc2)C(=O)OCCCC)SC(=O)OCCCC</chem>	1
III-123	Cu	<chem>CCCCCc1ccc(cc1)OCCN(S(=O)(=O)Nc2nc3ccccc3n2)CCCC</chem>	1
III-124	Cu	<chem>CCCCCc1ccc(cc1)C(=O)Nc2ccc(cc2)OCCN(S(=O)(=O)Nc3cc4c(c3)nn4)CCCC</chem>	1
III-125	Cu	<chem>CCCCCc1ccc(cc1)C(=O)Nc2ccc(cc2)OCCN(S(=O)(=O)Nc3cc4c(c3)nn4)CCCC</chem>	1

表 III-6

化合物 No.	M	X	a
III-126	Cu		1
III-127	Cu		1
III-128	Cu		1
III-129	Cu		1
III-130	Cu		1

表 III-7

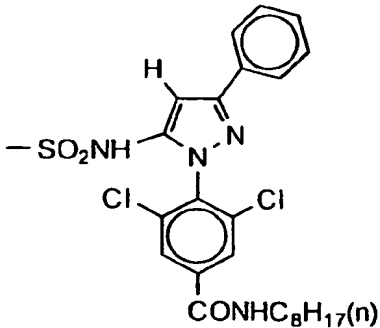
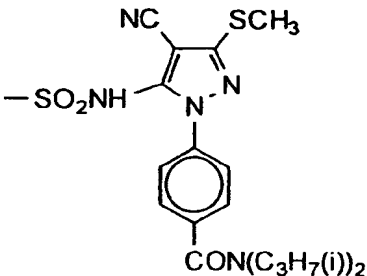
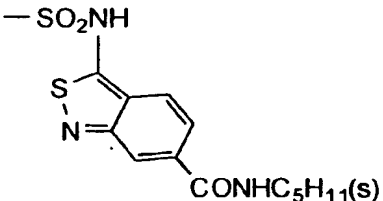
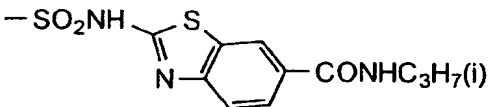
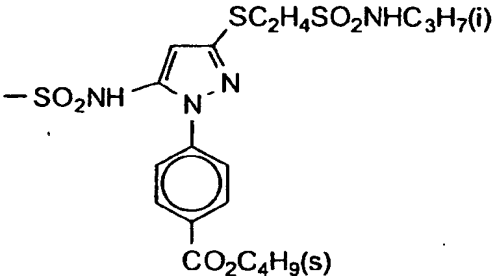
化合物 No.	M	X	a
III-131	Cu	 <chem>CCCCCCCCC(=O)Nc1ccc(Cl)c(N2C(=Nc3ccccc3C(=N2)NS(=O)(=O)N)N4C(=Nc5ccccc5)N4)c1</chem>	1
III-132	Cu	 <chem>CC(C)CNC(=O)c1ccc(N2C(=Nc3ccccc3C(=N2)NS(=O)(=O)N)N4C(=Nc5ccccc5C(=N4)S)C#N)cc1</chem>	1
III-133	Cu	 <chem>CCCCCNC(=O)c1ccc(N2C(=Nc3ccccc3C(=N2)NS(=O)(=O)N)N4C(=Nc5ccccc5S4)N)cc1</chem>	1
III-134	Cu	 <chem>CC(C)CNC(=O)c1ccc(N2C(=Nc3ccccc3C(=N2)NS(=O)(=O)N)N4C(=Nc5ccccc5S4)N)cc1</chem>	1
III-135	Cu	 <chem>CCCC(=O)Oc1ccc(N2C(=Nc3ccccc3C(=N2)NS(=O)(=O)N)N4C(=Nc5ccccc5C(=N4)NS(=O)(=O)NCC6C(=O)N(C(C)C)CC6)N)cc1</chem>	1

表 III-8

化合物 No.	M	X	a
III-136	Ni		1
III-137	Ni		1
III-138	Ni		1
III-139	Ni		1
III-140	Ni		1

表 III-9

化合物 No.	M	X	a
III-141	Zn		1
III-142	Zn		1
III-143	Zn		1
III-144	Zn		1
III-145	Zn		1

更に、本発明のフタロシアニン化合物の具体例は、下記一般式 (I') を用いて下記表 III-10 (例示化合物 IV-146 ~ IV-150) に示すが、本発明に用いられるフタロシアニン化合物は、下記の例に限定されるものではない。なお、表中 (X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

一般式 (I')

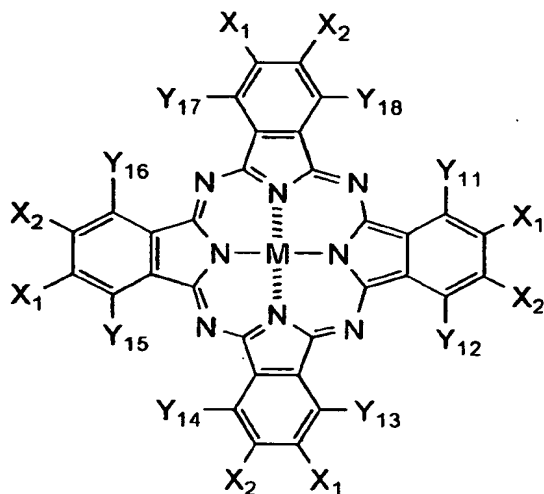


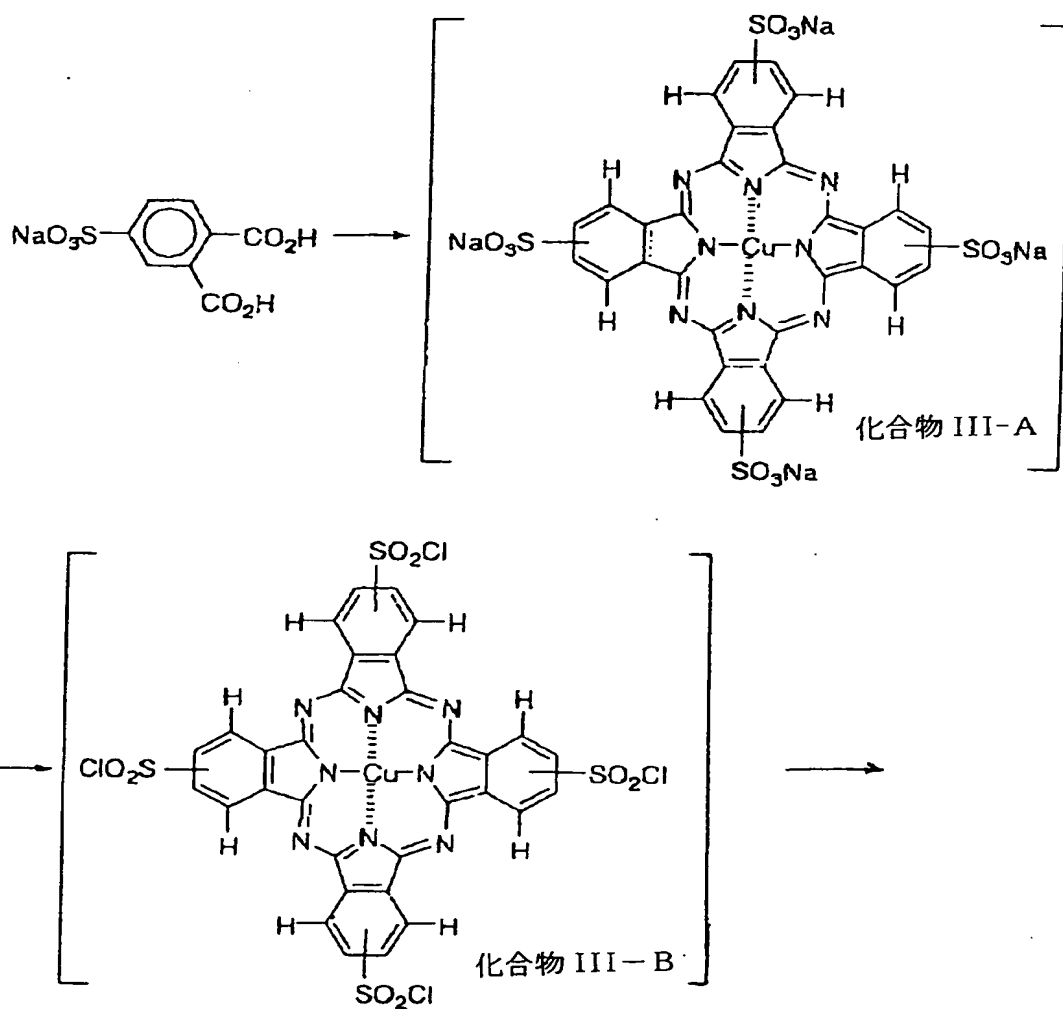
表 III-10

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
III-146	Cu		-Cl	-H, -H -H, -H	-H, -H -H, -H	-H, -H -H, -H	-H, -H -H, -H
III-147	Cu		-H	-Cl, -H -Cl, -H	-Cl, -H -Cl, -H	-Cl, -H -Cl, -H	-Cl, -H -Cl, -H
III-148	Cu		-Cl	-H, -H -H, -H	-H, -H -H, -H	-H, -H -H, -H	-H, -H -H, -H
III-149	Cu		-Cl	-Cl, -H -Cl, -H	-Cl, -H -Cl, -H	-Cl, -H -Cl, -H	-Cl, -H -Cl, -H
III-150	Cu		-Cl	-H, -H -H, -H	-H, -H -H, -H	-H, -H -H, -H	-H, -H -H, -H

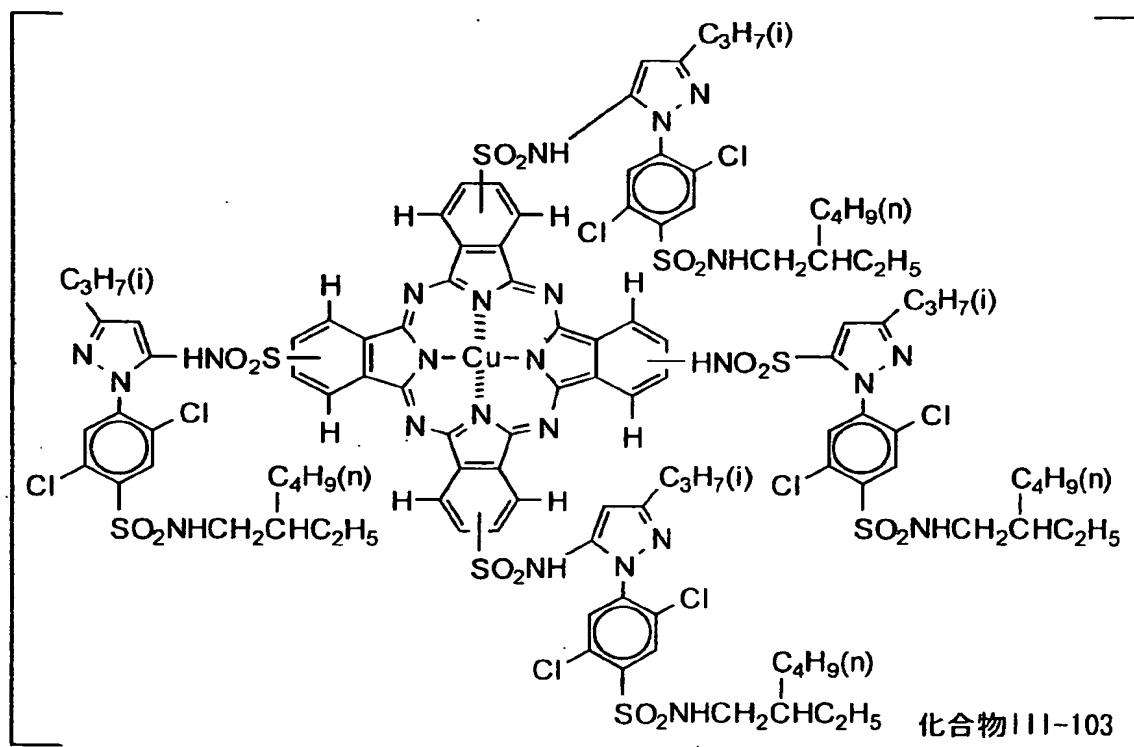
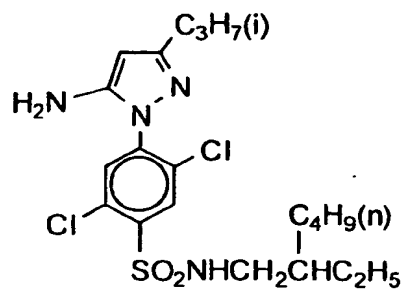
<合成例>

以下に、実施例により本発明のフタロシアニン化合物の合成法を詳しく説明するが、出発物質、色素中間体及び合成ルートについてはこれにより限定されるものでない。

本発明の代表的なフタロシアニン化合物は、例えば下記合成ルートから誘導することができる。



化合物III-B



(合成例 III-1) 化合物 III-A の合成

冷却管の付いた三つ口フラスコに、ニトロベンゼン 100 mL 加え、180℃まで1時間かけて昇温し、そこに4-スルホフタル酸-ナトリウム塩 43.2 g、塩化アンモニウム 4.7 g、尿素 58 g、モリブデン酸アンモニウム 0.68 g、塩化銅 (II) 6.93 g を加え、同温度で6時間攪拌した。反応液を40℃まで冷却したのち、50℃の加温したメタノール 200 mL を注入して、生成した固形物を粉碎しながら室温で1時間攪拌した。得られた分散物をヌッチェでろ過し、400 mL のメタノールで洗浄した。続いて得られた固体を塩化ナトリウムで飽和した 1000 mL の 1 M 塩酸水溶液を加え、煮沸して未反応の銅塩を溶かし出した。冷却後沈殿した固体をヌッチェでろ過し、100 mL の 1 M 塩酸飽和食塩水溶液で洗浄した。得られた固体を 700 mL の 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液に溶解させた。溶液を攪拌しながら 80℃まで加温し、同温度で1時間攪拌した。水溶液を熱時ゴミ取りろ過した後、ろ液を攪拌しながら塩化ナトリウム 270 mL を徐々に添加した塩析した。この塩析液を攪拌しながら 80℃まで加温し、同温度で1時間攪拌した。室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、150 mL の 20% 食塩水で洗浄した。引き続き、80% エタノール 200 mL に得られた結晶を加え、1時間還流下攪拌し、室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、更に、60% エタノール水溶液 200 mL に得られた結晶を加え、1時間還流攪拌し、室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、エタノール 300 mL で洗浄後乾燥して、化合物 A 29.25 g を青色結晶として得た。 λ_{\max} : 629.9 nm; ϵ_{\max} = 6.11×10^4 (水溶液中)。得られた化合物を分析した (質量分析法: ESI-MS、元素分析、中和滴定等種々の機器解析方法により測定) 結果、本明細書中で定義したフタロシアニン銅(II)-置換位置が、 β -位置換型 (それぞれの各ベンゼン核の (2 または 3 位)、(6 または 7 位)、(10 または 11 位)、(14 または 15 位) にスルホ基を1個、銅フタロシアニン-分子中スルホ基を合計4個有する) であることが確認できた。

(合成例 III-2) 化合物 III-B の合成

冷却管の付いた三口フラスコに、クロロスルホン酸 150 mL を加え、30℃以下で攪拌しながら 19.0 g の上記化合物 III-A (合成例 III-1 の化合物) をゆっくり分割添加した。更に、20℃で30分間攪拌した後、25℃以下で60 g の五塩化リンをゆっくり分割添加した。反応液を140℃まで加温し、同温度で3時間攪拌した。80℃まで冷却した後、30 mL の塩化チオニルを15分間かけて滴下した。引き続き、反応液を80℃まで加温し、同温度で2時間攪拌した。10℃まで冷却した後、反応液を1000 mL の水と500 g の氷との混合物に徐々に添加して青色結晶の目的物を析出させた。懸濁液内の温度は、氷を補足的に添加することによって0～5℃に保った。更に室温で1時間攪拌した後に、ヌッチェでろ過し、1500 mL の冷水で洗浄した。引き続き、結晶を150 mL の冷アセトニトリルで洗浄後、減圧下乾燥剤入りのデシケーター内で一晩乾燥して、化合物 B 15.6 g を青色結晶として得た。得られた化合物を分析した結果、本明細書中で定義したフタロシアニン銅(II)-置換位置が β -型のテトラスルホニルクロライドであることが確認できた。更に得られた結晶 0.01 部を 2-エチルヘキシルオキシプロピルアミン/アセトンでクエンチした後、HPLC にて純度検定 (検出波長 254 nm ; 0.1% 酢酸/トリエチルアミン buffer 系 ; THF/H₂O = 7/3) したところ、相対面積% = 90.95% {Cu-Pc(-SO₂NH-R)₄ 誘導体の総和として検定} であった。

(合成例 III-3) 具体的化合物例 III-103 の合成

1 - {2, 5-ジクロロ-4-(2-エチルヘキシルアミノスルホニル)フェニル}-3-イソプロピル-5-アミノピラゾール 27.7 g を 150 mL の DMAc に懸濁し、内温 5 度で攪拌しているところへ、6.5 mL のピリジンを適下し、引き続き上記化合物 III-B (合成例 III-2 の化合物) 9.7 g を徐々に加え反応させた。30 分間 5～10℃で攪拌後、55℃まで加温し、同温度で1時間攪拌した。20℃まで冷却した後、反応液を1000 mL の水にあけて、引き続き室温で30分間攪拌して、析出した粗結晶をヌッチェでろ過し、100 mL の冷水で

洗浄し、乾燥した。得られた粗結晶を、シリカゲルカラムクロマトグラフィ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$) を用いて副生成物 {例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{X})_m(\text{SO}_2\text{NH-ヘテロ環})_n$ 誘導体: $m+n=4$, $m \neq 0$ } を除去し、具体的化合物例 III-103 を 16.8 g 得た。 $\lambda_{\text{max}} = 671.9 \text{ nm}$; $\epsilon_{\text{max}} = 2.0 \times 10^5$ (DMF 中)。

得られた化合物を分析した (質量分析法: ESI-MS、元素分析、中和滴定等種々の機器解析方法により測定) 結果、本明細書中で定義したフタロシアニン銅(II)-置換位置が、 β -位置換型 {それぞれの各ベンゼン核の (2 または 3 位)、(6 または 7 位)、(10 または 11 位)、(14 または 15 位) に $-\{\text{SO}_2\text{NH-ヘテロ環}\}$ 基を 1 個、銅フタロシアニン分子中 $-\{\text{SO}_2\text{NH-ヘテロ環}\}$ 基を合計 4 個有する} であることが確認できた。

[フタロシアニン系化合物]

更に、本発明の上記一般式 (IV) で表されるフタロシアニン系化合物について詳細に説明する。なお、該フタロシアニン化合物は、油溶性であるためイオン性親水性基を分子内に有しない。

上記一般式 (IV) において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 は前記一般式 (II) で記載した例と同義であり、好ましい例も同じである。

W_1 、 W_2 、 W_3 及び W_4 は、それぞれ独立に、含窒素ヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表す。 W_1 、 W_2 、 W_3 及び W_4 が表すヘテロ環基は、それぞれ独立に、飽和ヘテロ環であっても、不飽和ヘテロ環であってもよい。

W_1 、 W_2 、 W_3 及び W_4 が表すヘテロ環基は、それぞれ独立に、さらに他の環と縮合環を形成していてもよい。

W_1 、 W_2 、 W_3 及び W_4 が表すヘテロ環およびその縮合環の好ましい例をヘテロ環の置換位置を限定せずに挙げると、イミダゾール基、ベンゾイミダゾール基、ピラゾール基、ベンゾピラゾール基、トリアゾール基、ベンゾトリアゾール基、ピラゾロトリアゾール基、ピロロトリアゾール基、テトラゾール基、ピロール基、インドール基、ピロリジン基、イミダゾリン基、ピラゾリジン基、ピペリジン基、ピペラジン基、モルホリン基、インドリン基、イソインドリン基、チアゾリジン基、ベンゾチアゾリジン基、イソチアゾリジン基、ベンゾイソチアゾリジン基、オキサゾリジン基、ベンゾオキサゾリジン基、イソオキサゾリジン基、ベンゾイソオキサゾリジン基、フェノチアジン基、フェノキサジン基等が挙げられる。

W_1 、 W_2 、 W_3 及び W_4 が表すヘテロ環およびその縮合環の好ましいものは、5～6員含窒素ヘテロ環及び該ヘテロ環と他の環との縮合環である。 W_1 、 W_2 、 W_3 及び W_4 が表す5～6員含窒素ヘテロ環およびその縮合環の更に好ましい例をヘテロ環の置換位置を限定せずに挙げると、イミダゾール基、ベンゾイミダゾール基、ピラゾール基、トリアゾール基、ベンゾトリアゾール基、ピラゾロトリアゾール基、ピロロトリアゾール基、テトラゾール基、ピロール基、インドール基、ピロリジン基、ピペリジン基、ピペラジン基、チアゾリジン基、ベンゾチアゾリジン基、オキサゾリジン基、ベンゾオキサゾリジン基であり、より好ましい例はイミダゾール基、ピラゾール基、トリアゾール基、ピロール基、インドール基、ピロリジン基、ピペリジン基、ピペラジン基、チアゾリジン基であり、その中でもイミダゾール基、ピラゾール基、ピロール基、ピロリジン基、ピペリジン基が最も好ましい。

W_1 、 W_2 、 W_3 及び W_4 が表すヘテロ環およびその縮合環の少なくとも1つは、炭素数2以上の置換基を有し、かつ、 W_1 、 W_2 、 W_3 及び W_4 で表される基にさらに置換した置換基の炭素数の総和が8以上である。 W_1 、 W_2 、 W_3 及び W_4 が表すヘテロ環およびその縮合環で、更に置換基を有することが可能な基は、上記置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 で例示したような基であって、

その置換基は更に置換されていてもよく、その場合のさらに置換する基は上記置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 で例示したような基から選択される。その中でも、 W_1 、 W_2 、 W_3 及び W_4 の少なくとも一つが有する炭素数 2 以上の好ましい置換基は、スルファモイル基、スルホアミノ基、スルホアルキル基、スルホアルコキシ基、アルキルチオ基、アシル基であり、これらの置換基にさらに置換してもよい好ましい置換基は、アリール基、アルキル基であり、特に 3-スルファモイルフェニル基である。

l 、 m 、 n 、 p は、それぞれ独立に、好ましくは $4 \leq l + m + n + p \leq 8$ を満たす、より好ましくは $4 \leq l + m + n + p \leq 6$ を満たす 1 または 2 の整数であり、最も好ましくは各々が 1 ($l = m = n = p = 1$) であることである。

M は、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物、または金属ハロゲン化物を表す。 M として好ましいものは、前記一般式 (I) 中の M と同じである。

また、一般式 (IV) で表されるフタロシアニン系化合物は、 L (2 価の連結基) を介して P_c (フタロシアニン環) が 2 量体 (例えば、 $P_c - M - L - M - P_c$) または 3 量体を形成してもよく、そのとき複数個存在する M は、それぞれ同一であっても異なるものであってもよい。 L で表される 2 価の連結基は、オキシ基 $-O-$ 、チオ基 $-S-$ 、カルボニル基 $-C(=O)-$ 、スルホニル基 $-SO_2-$ 、イミノ基 $-NH-$ 、メチレン基 $-CH_2-$ 、及びこれらを組み合わせて形成される基が好ましい。

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 が表す基及び W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が形成するヘテロ環は、上記一般式 (II) 中の $R_1 \sim R_8$ で記載した置換基を更に有してもよく、好ましい例も同じである。

上記一般式 (IV) で表されるフタロシアニン系化合物として特に好ましい組み

合わせは以下の通りである。

(イ) R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 が、それぞれ独立に、水素原子またはハロゲン原子、シアノ基であり、特に水素原子またはハロゲン原子であり、その中でも水素原子であるのが最も好ましい。

(ロ) W_1 、 W_2 、 W_3 及び W_4 が表すヘテロ環およびその縮合環で、少なくともその一つは、炭素数 2 以上の置換基を有していて、かつ置換基が有する炭素数の総和が 8 以上であるが、好ましいのは、 W_1 、 W_2 、 W_3 及び W_4 のすべてが炭素数 2 以上の置換基を有するヘテロ環およびその縮合環である。

さらに、 W_1 、 W_2 、 W_3 及び W_4 が表すヘテロ環およびその縮合環が、ヘテロ環の置換位置を限定せずに挙げれば、好ましくはイミダゾール基、ベンゾイミダゾール基、ピラゾール基、トリアゾール基、ベンゾトリアゾール基、ピラゾロトリアゾール基、ピロロトリアゾール基、テトラゾール基、ピロール基、インドール基、ピロリジン基、ピペリジン基、ピペラジン基、チアゾリジン基、ベンゾチアゾリジン基、オキサゾリジン、ベンゾオキサゾリジンであり、より好ましくはイミダゾール基、ピラゾール基、トリアゾール基、ピロール基、インドール基、ピロリジン基、ピペリジン基、ピペラジン基、チアゾリジン基であり、その中でもイミダゾール基、ピラゾール基、ピロール基、ピロリジン基、ピペリジン基が最も好ましい。

(ハ) l 、 m 、 n 、 p が、それぞれ 1 であるのが好ましい。

(ニ) M は、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表し、特に Cu 、 Ni 、 Zn 、 Al が好ましく、なかでも特に特に Cu が最も好ましい。

一般式 (IV) で表されるフタロシアニン系化合物は、分子内に少なくとも 1 つ以上の炭素数 2 以上の油溶性基を有しているので、水性媒体中への分散性又は油性媒体中への溶解性や分散性が良好となる。

このような観点から、上記一般式 (IV) で表されるフタロシアニン系化合物一分子中、炭素数 2 以上の油溶性基を少なくとも 4 個以上有するものが好ましく、

特に、油溶性基がスルファモイル基であるのが好ましい。

一般式 (IV) で表されるフタロシアニン化合物の中でも、上記一般式 (VIII) で表される構造のフタロシアニン化合物がさらに好ましい。以下に、本発明の一般式 (VIII) で表されるフタロシアニン化合物について詳しく述べる。

一般式 (VIII) において、 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 、 l 、 m 、 n 、 p 及び M は、上記一般式 (IV) 中の W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 、 l 、 m 、 n 、 p 及び M と各々同義であり、好ましい例も同様である。

一般式 (VIII) で表されるフタロシアニン系化合物の中でも、特に好ましい置換基の組み合わせは、上記一般式 (IV) 中の特に好ましい置換基の組み合わせと同様である。

なお、一般式 (VIII) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも 1 つが上記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が上記の好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が上記の好ましい基である化合物が最も好ましい。

一般式 (VIII) で表されるフタロシアニン化合物の中でも、上記一般式 (XII) で表される構造のフタロシアニン化合物がさらに好ましい。以下に、本発明の一般式 (XII) で表されるフタロシアニン化合物について詳しく述べる。

一般式 (XII) 中、 W_1 、 W_2 、 W_3 及び W_4 は、それぞれ独立に、5～6員含窒素ヘテロ環あるいは該ヘテロ環と他の環との縮合環を形成するのに必要な原子群を表す。

一般式 (XII) において、 W_1 、 W_2 、 W_3 及び W_4 が形成する 5～6員含窒素ヘテ

ロ環およびその縮合環の好ましい例は、上記一般式 (VIII) における W_1 、 W_2 、 W_3 及び W_4 が形成する 5 ～ 6 員含窒素ヘテロ環およびその縮合環の好ましい例と同じである。

M は、上記一般式 (VIII) における M と同義であり、好ましい例も同様である。

一般式 (XII) で表されるフタロシアニン化合物は、 W_1 、 W_2 、 W_3 及び W_4 のいずれか一つは、炭素数 2 以上の置換基を有し、且つ、 $W_1 \sim W_4$ が有する置換基の炭素数の総和が 8 以上であることが好ましく、 W_1 、 W_2 、 W_3 及び W_4 はそれぞれ独立に、いずれも炭素数 2 以上の置換基を有し、且つ、 $W_1 \sim W_4$ が有する置換基の炭素数の総和が 8 以上であることが特に好ましく、さらに W_1 、 W_2 、 W_3 及び W_4 はそれぞれ独立に、いずれも炭素数 3 以上の置換基を有し、且つ、 $W_1 \sim W_4$ が有する置換基の炭素数の総和が 12 以上であることが最も好ましい。

一般式 (XII) で表されるフタロシアニン化合物は、分子内に少なくとも 4 つの置換スルファモイル基を有しているので、親油性媒体中に対する溶解性または分散性が良好となる。

なお、上記一般式 (XII) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも 1 つが上記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が上記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が上記好ましい基である化合物が最も好ましい。

本発明の一般式 (IV) の化合物は、前記一般式 (XX) で説明した反応により、同様に合成することができる。

上記金属誘導体と一般式 (XXa) で示されるフタロニトリル化合物の使用量は、モル比で 1 : 3 ～ 1 : 6 が好ましい。また、上記金属誘導体と一般式 (XXb) で示されるジイミノインドリン誘導体の使用量は、モル比で 1 : 3 ～ 1 : 6 が好

ましい。

一般式 (IV) で表されるフタロシアニン化合物の具体例 (例示化合物 IV-1 0 1 ~ IV-1 4 5) を下記一般式 (IX ') を用いて表 IV-1 ~ 表 IV-9 に示すが、本発明に用いられるフタロシアニン化合物は、下記の例に限定されるものではない。

一般式 (IX ')

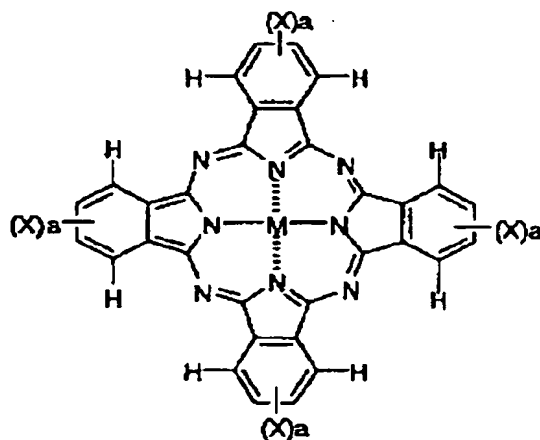


表 IV-1

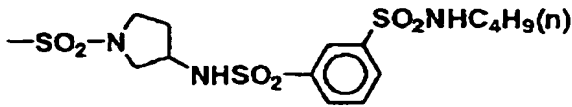
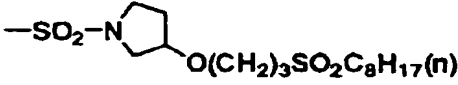
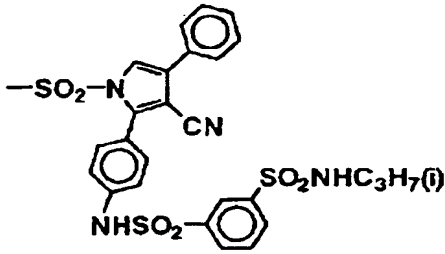
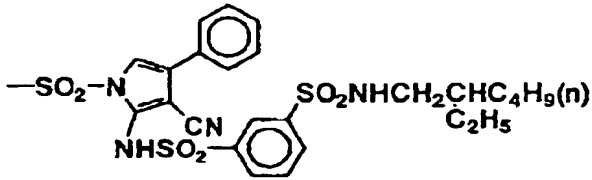
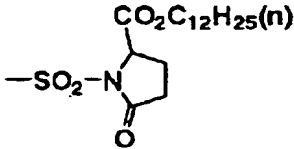
化合物 No.	M	X	a
IV-101	Cu		1
IV-102	Cu		1
IV-103	Cu		1
IV-104	Cu		1
IV-105	Cu		1

表 IV-2

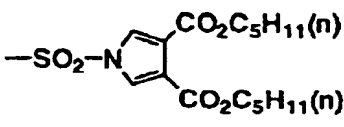
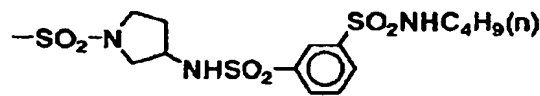
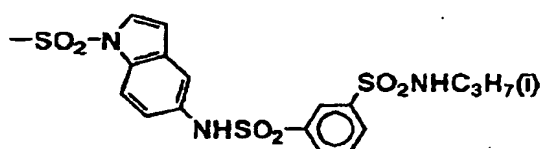
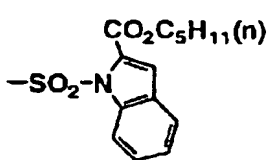
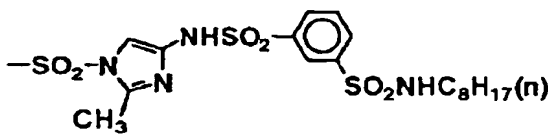
化合物 No.	M	X	a
IV-106	Cu		1
IV-107	Ni		1
IV-108	Cu		1
IV-109	Cu		1
IV-110	Cu		1

表 IV-3

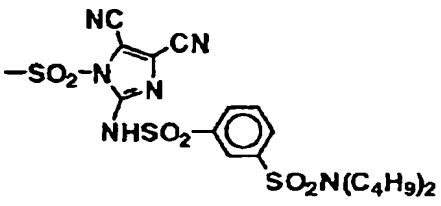
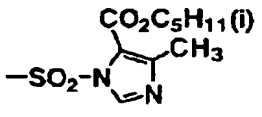
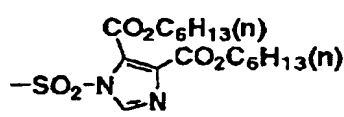
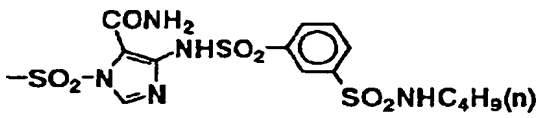
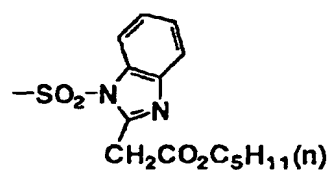
化合物 No.	M	X	a
IV-111	Cu		1
IV-112	Cu		1
IV-113	Cu		1
IV-114	Cu		1
IV-115	Cu		1

表 IV-4

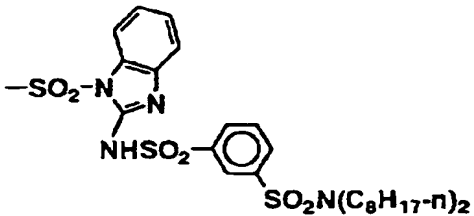
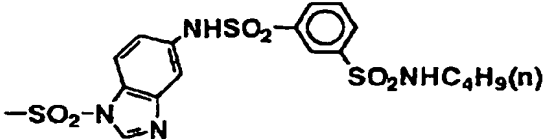
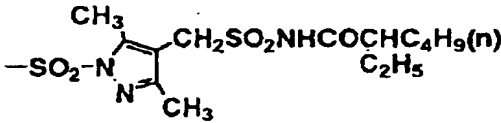
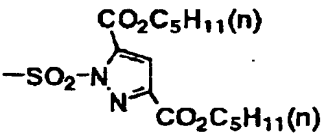
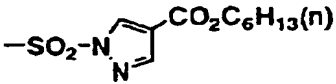
化合物 No.	M	X	a
IV-116	Cu		1
IV-117	Cu		1
IV-118	Cu		1
IV-119	Cu		1
IV-120	Cu		1

表 IV-5

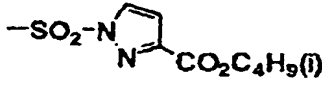
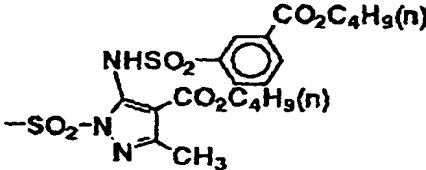
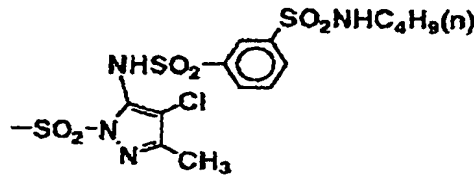
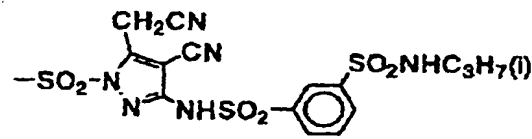
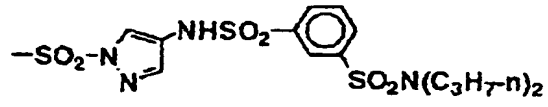
化合物 No.	M	X	n
IV-121	Cu		1
IV-122	Cu		1
IV-123	Cu		1
IV-124	Cu		1
IV-125	Cu		1

表 IV-6

化合物 No.	M	X	a
IV-126	Cu	<chem>CC1=CN(C(=O)CCCCS(=O)(=O)NCC)N(S(=O)(=O)c2ccc(cc2)S(=O)(=O)NCC)C1</chem>	1
IV-127	Cu	<chem>CC1=NN(C(=O)CCCCS(=O)(=O)NCC)N(S(=O)(=O)c2ccc(cc2)S(=O)(=O)NCC)C1</chem>	1
IV-128	Cu	<chem>CC1=NN(C(=O)CCCCS(=O)(=O)NCC)N(S(=O)(=O)c2ccc(cc2)S(=O)(=O)NCC)C1</chem>	1
IV-129	Cu	<chem>CC1=NN(C(=O)CCCCS(=O)(=O)NCC)N(S(=O)(=O)c2ccc(cc2)S(=O)(=O)NCC)C1</chem>	1
IV-130	Cu	<chem>CC1=NN(C(=O)CCCCS(=O)(=O)NCC)N(S(=O)(=O)c2ccc(cc2)S(=O)(=O)NCC)C1</chem>	1

表 IV-7

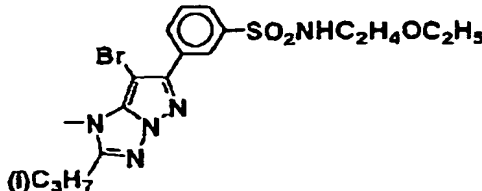
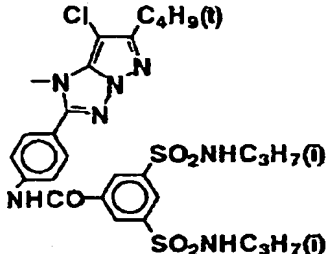
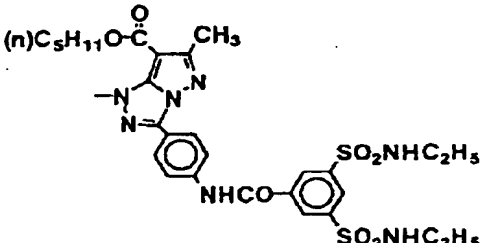
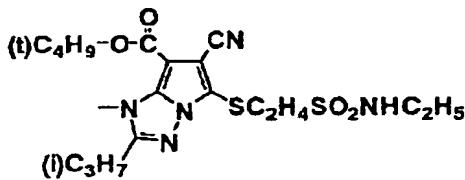
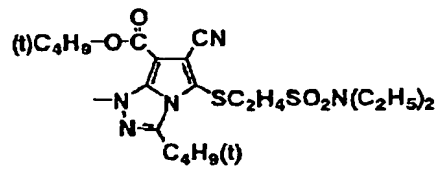
化合物 No.	M	X	a
IV-131	Cu		1
IV-132	Cu		1
IV-133	Cu		1
IV-134	Cu		1
IV-135	Ni		1

表 IV-8

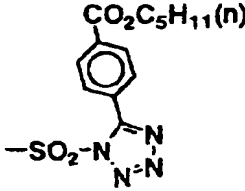
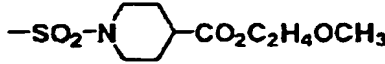
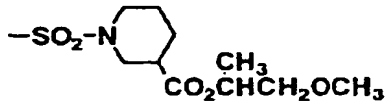
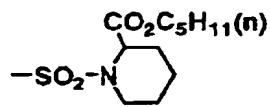
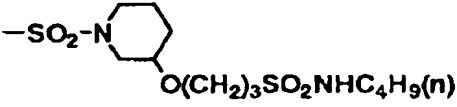
化合物 No.	M	X	a
IV-136	Cu		1
IV-137	Cu		1
IV-138	Cu		1
IV-139	Cu		1
IV-140	Cu		1

表 IV-9

化合物 No.	M	X	a
IV-141	Cu		1
IV-142	Cu		1
IV-143	Cu		1
IV-144	Cu		1
IV-145	Zn		1

更に、本発明のフタロシアニン化合物の具体例は、下記一般式 (I') を用いて下記表 IV-10 (例示化合物 IV-146 ~ IV-150) に示すが、本発明に用いられるフタロシアニン化合物は、下記の例に限定されるものではない。なお、表中 (X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

一般式 (I')

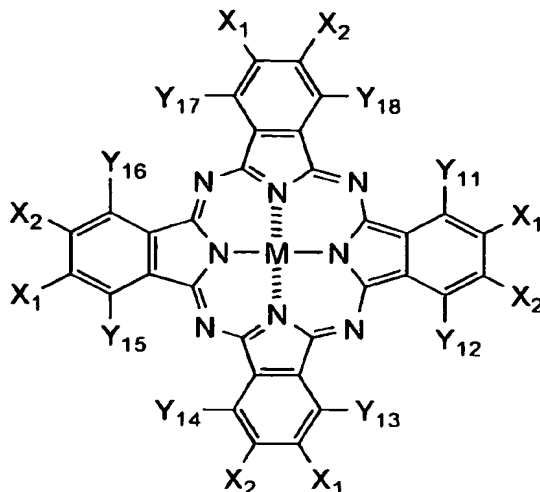
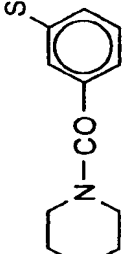

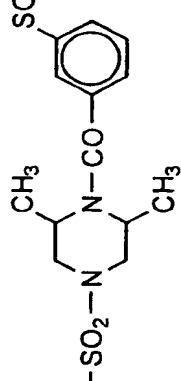
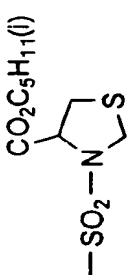
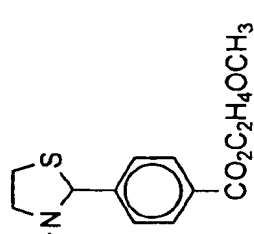


表 IV-10

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
IV-146	Cu	$\text{--SO}_2\text{--N--CO--}$ 	—Cl	—H, —H,	—H, —H,	—H, —H,	—H, —H,
IV-147	Cu	$\text{--SO}_2\text{--N--CO}_2\text{C}_5\text{H}_{11}(\text{n})$ 	—H	—Cl, —H	—Cl, —H	—Cl, —H	—Cl, —H
IV-148	Cu	$\text{--SO}_2\text{--N--CO--}$ 	—Cl	—H, —H,	—H, —H,	—H, —H,	—H, —H,
IV-149	Cu	$\text{--SO}_2\text{--N--CO}_2\text{C}_5\text{H}_{11}(\text{l})$ 	—Cl	—Cl, —H	—Cl, —H	—Cl, —H	—Cl, —H
IV-150	Cu	$\text{--SO}_2\text{--N--S--}$ 	—Cl	—H, —H,	—H, —H,	—H, —H,	—H, —H,

本発明の化合物の用途は、画像、特にカラー画像を形成するための材料が挙げられ、具体的には、以下に詳述するインクジェット方式記録材料を始めとして、感熱転写型画像記録材料、感圧記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等であり、好ましくはインクジェット方式記録材料、感熱転写型画像記録材料、電子写真方式を用いる記録材料であり、更に好ましくはインクジェット方式記録材料である。また、米国特許 4 8 0 8 5 0 1 号明細書、特開平 6 - 3 5 1 8 2 号公報などに記載されている LCD や CCD などの固体撮像素子で用いられているカラーフィルター各種繊維の染色のための染色液にも適用できる。

また、本発明のフタロシアニン化合物が酸化耐性が強いことを利用して屋外広告媒体などの太陽光特に紫外線光や酸化性雰囲気に対する耐性を向上させる手段として、本発明のフタロシアニン化合物を含有するインク及びインクジェット用インクを用いて描画する方法が好ましく用いられる。

本発明の化合物は、その用途に適した溶解性、熱移動性などの物性を、置換基により調整して使用することができる。また、本発明の化合物は、用いられる系に応じて均一な溶解状態、乳化分散のような分散された溶解状態、固体分散状態で使用することが出来る。

〔インク及びインクジェット用インク〕

次に、本発明の化合物を用いたインク（インクジェット用インクを含む）について、説明する。

インクは、親油性媒体や水性媒体中に上記フタロシアニン化合物を溶解及び／又は分散させることによって作製することができる。本発明のインクは好ましくは、油性媒体を用いる場合に適用される。必要に応じてその他の添加剤を、本発明の効果を害しない範囲内において含有される。その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤（湿潤剤）、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。これらの各種

添加剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直接添加する。油溶性染料を分散物の形で用いる場合には、染料分散物の調製後分散物に添加するのが一般的であるが、調製時に油相または水相に添加してもよい。

乾燥防止剤はインクとりわけインクジェット用インクが記録用ノズルのインク噴射口において乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチルー1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチルー2-ピロリドン、1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いても良いし2種以上併用しても良い。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50重量%含有することが好ましい。

浸透促進剤は、インク特にインクジェット用インクを紙により良く浸透させる目的で好適に使用される。上記浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサンジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に5～

30重量%含有すれば通常十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

上記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。上記紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。上記褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02~1.00重量%使用するのが好ましい。

pH調整剤としては上記中和剤（有機塩基、無機アルカリ）を用いることができる。上記pH調整剤はインクの保存安定性を向上させる目的で、インクがpH6~10と夏用に添加するのが好ましく、pH7~10となるように添加するのがより好ましい。

上記表面張力調整剤としてはノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。なお、本発明のインク特にインクジェット用インクの表面張力は25~70mPa・sが好ましい。さらに25~60mN/mが好ましい。また本発明のインクジェット用インクの粘度は30mPa・s以下が好ましい。更に20mPa・s以下に調整することがより好ましい。界面活性剤の例としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS（Air Products & Chemicals社）も好ましく用いられる。また、N,N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157,636号公報の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo.308119(1

989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

本発明のフタロシアニン化合物を水性媒体に分散させる場合は、特開平11-286637号、特開2001-240763号、特開2001-262039号、および特開2001-247788号の各明細書のように色素と油溶性ポリマーとを含有する着色微粒子を水性媒体に分散したり、特開2001-262018号、特開2001-240763、特開2000-203856号、および特開2000-203857号の各明細書のように高沸点有機溶媒に溶解した本発明の化合物を水性媒体中に分散することが好ましい。

本発明の化合物を水性媒体に分散させる場合の具体的な方法、使用する油溶性ポリマー、高沸点有機溶剤、添加剤及びそれらの使用量は、上記公報や明細書に記載されたものを好ましく使用することができる。あるいは、上記アゾ色素を固体のまま微粒子状態に分散してもよい。分散時には、分散剤や界面活性剤を使用することができる。

分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、ミル方式（例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーターミル等）、超音波方式、高圧乳化分散方式（高圧ホモジナイザー；具体的な市販装置としてはゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、DeBEE2000等）を使用することができる。

このようなインクジェット用インクの調製方法については、先述の公報や明細書以外にも特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号、特開平11-286637号、特願2000-87539号の各公報に詳細が記載されていて、本発明のインクジェット用インクの調製にも利用できる。

上記水性媒体は、水を主成分とし、所望により、水混和性有機溶剤を添加した

混合物を用いることができる。上記水混和性有機溶剤の例には、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール）、グリコール誘導体（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル）、アミン（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、*N*-メチルジエタノールアミン、*N*-エチルジエタノールアミン、モルホリン、*N*-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン）及びその他の極性溶媒（例えば、ホルムアミド、*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、*N*，*N*-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、*N*-メチル-2-ピロリドン、*N*-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン）が含まれる。なお、これら水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

本発明のインクは、インク100重量部中は、上記フタロシアニン化合物を0.2～10重量部含有するのが好ましい。また、本発明のインクジェット用インク

には、上記フタロシアニン化合物とともに、他の色素を併用してもよい。2種類以上の色素を併用する場合は、色素の含有量の合計が上記範囲となっているのが好ましい。

本発明のインクジェット用インクは、単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いることができる。フルカラー画像を形成するために、マゼンタ色調インク、シアン色調インク、及びイエロー色調インクを用いることができ、また、色調を整えるために、更にブラック色調インクを用いてもよい。これらのインクには、本発明に係るフタロシアニン化合物のほかに他の色材(染料や顔料)をも用いて画像再現性能を向上させることができる。

本発明のフタロシアニン化合物とともに、適用できるイエロー染料としては、任意のものを使用することが出来る。例えばカップリング成分（以降カプラー成分と呼ぶ）としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラズロンやピリドン等のようなヘテロ環類、開鎖型活性メチレン化合物類等を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分として開鎖型活性メチレン化合物類などを有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。

適用できるマゼンタ染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分としてピラズロン類、ピラズロトリアゾール類などを有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料、オキシノール染料などのようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントン染料

などのようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環染料等を挙げることができる。

適用できるシアン染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリアルもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、ピロロトリアゾールのようなヘテロ環類などを有するアゾメチン染料；シアニン染料、オキシノール染料、メロシアニン染料などのようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントゲン染料などのようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；インジゴ・チオインジゴ染料などを挙げることができる。

上記の各染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

適用できる黒色材としては、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラアゾ染料のほか、カーボンブラックの分散体を挙げることができる。

[インクジェット記録方法]

次に、上述した本発明のインクジェット用インクを用いたインクジェット記録方法について説明する。

本発明のインクジェット記録方法は、上記インクジェット用インクにエネルギーを供与して、公知の受像材料、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-23878

3号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成する。

画像を形成する際に、光沢性や耐水性を与えたり耐候性を改善する目的からポリマーラテックス化合物を併用してもよい。ラテックス化合物を受像材料に付与する時期については、着色剤を付与する前であっても、後であっても、また同時であってもよく、したがって添加する場所も受像紙中であっても、インク中であってもよく、あるいはポリマーラテックス単独の液状物として使用しても良い。具体的には、特願2000-363090号、同2000-315231号、同2000-354380号、同2000-343944号、同2000-268952号、同2000-299465号、同2000-297365号等の各明細書に記載された方法を好ましく用いることができる。

以下に、本発明のインクを用いてインクジェットプリントをするのに用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体は、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚みは10～250 μ m、坪量は10～250g/m²が望ましい。支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。更に支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカ

レンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

本発明では支持体として、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー）でラミネートした紙及びプラスチックフィルムが好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例えば、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

支持体上に設けられるインク受容層には、顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白色顔料が好ましく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の白色無機顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料が好ましく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。

インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独又は２種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。

インク受容層は、顔料及び水性結着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号等の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号等の各明細書に記載がある。なかでも、特開平1-161236号公報の212～215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1～15重量%が好ましく、特に3～10重量%であることが好ましい。

耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、

ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

上記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8～17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。なお、インク受容層は1層でも2層でもよい。

記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。

バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂

等の有機顔料等が挙げられる。

バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン／マレイン酸塩共重合体、スチレン／アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバックコート層に添加しても、カールを防止することができる。

本発明のインクはインクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して、放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等に用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ

色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

[カラートナー]

本発明のフタロシアニン化合物を導入するカラートナー用バインダー樹脂としては一般に使用される全てのバインダーが使用出来る。例えば、スチレン系樹脂・アクリル系樹脂・スチレン／アクリル系樹脂・ポリエステル樹脂等が挙げられる。

トナーに対して流動性向上、帯電制御等を目的として無機微粉末、有機微粒子を外部添加しても良い。表面をアルキル基含有のカップリング剤等で処理したシリカ微粒子、チタニア微粒子が好ましく用いられる。なお、これらは数平均一次粒子径が10～500nmのものが好ましく、さらにはトナー中に0.1～20質量%添加するのが好ましい。

離型剤としては、従来使用されている離型剤は全て使用することができる。具体的には、低分子量ポリプロピレン・低分子量ポリエチレン・エチレンープロピレン共重合体等のオレフィン類、マイクロクリスタリンワックス・カルナウバワックス・サゾールワックス・パラフィンワックス等があげられる。これらの添加量はトナー中に1～5質量%添加することが好ましい。

荷電制御剤としては、必要に応じて添加しても良いが、発色性の点から無色のものが好ましい。例えば4級アンモニウム塩構造のもの、カリックスアレン構造を有するものなどがあげられる。

キャリアとしては、鉄・フェライト等の磁性材料粒子のみで構成される非被覆キャリア、磁性材料粒子表面を樹脂等によって被覆した樹脂被覆キャリアのいずれを使用してもよい。このキャリアの平均粒径は体積平均粒径で30～150 μ mが好ましい。

本発明のトナーが適用される画像形成方法としては、特に限定されるものではないが、例えば感光体上に繰り返しカラー画像を形成した後に転写を行い画像を形成する方法や、感光体に形成された画像を逐次中間転写体等へ転写し、カラー画像を中間転写体等に形成した後に紙等の画像形成部材へ転写しカラー画像を形成する方法等があげられる。

[感熱転写材料]

感熱記録材料は、支持体上に本発明のフタロシアニン化合物をバインダーとともに塗設したインクシート、及び画像記録信号に従ってサーマルヘッドから加えられた熱エネルギーに対応して移行してきた色素を固定する受像シートから構成される。インクシートは、本発明の化合物をバインダーと共に溶剤中に溶解することによって、或いは溶媒中に微粒子状に分散させることによってインク液を調製し、該インクを支持体上に塗布して適宜に乾燥することにより形成することができる。用いる事のできる好ましいバインダー樹脂、インク溶媒、支持体、更には受像シートについては、特開平 7-137466 号に記載されたものを好ましく用いることができる。

該感熱記録材料をフルカラー画像記録が可能な感熱記録材料に適用するには、シアン画像を形成することができる熱拡散性シアン色素を含有するシアンインクシート、マゼンタ画像を形成することができる熱拡散性マゼンタ色素を含有するマゼンタインクシート、イエロー画像を形成することができる熱拡散性イエロー色素を含有するイエローインクシートを支持体上に順次塗設して形成する事が好ましい。また、必要に応じて他に黒色画像形成物質を含むインクシートがさらに形成されていても良い。

[カラーフィルター]

カラーフィルターの形成方法としては、初めにフォトレジストによりパターンを形成し、次いで染色する方法、或いは特開平 4-163552 号、特開平 4-128703

号、特開平 4-175753 号公報で開示されているように色素を添加したフォトレジストによりパターンを形成する方法がある。本発明のフタロシアニン化合物をカラーフィルターに導入する場合に用いられる方法としては、これらのいずれの方法を用いても良いが、好ましい方法としては、特開平 4-175753 号や特開平 6-35182 号に記載されたところの、熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、色素及び溶剤を含有してなるポジ型レジスト組成物、並びに、それを基体上に塗布後、マスクを通して露光し、該露光部を現像してポジ型レジストパターンを形成させ、上記ポジ型レジストパターンを全面露光し、次いで露光後のポジ型レジストパターンを硬化させることからなるカラーフィルターの形成方法を挙げることができる。又、常法に従いブラックマトリックスを形成させ、RGB 原色系あるいは Y, M, C 補色系カラーフィルターを得ることができる。

この際使用する熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、及び溶剤とそれらの使用量については、前記特許に記載されているものを好ましく使用することができる。

<実施例>

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

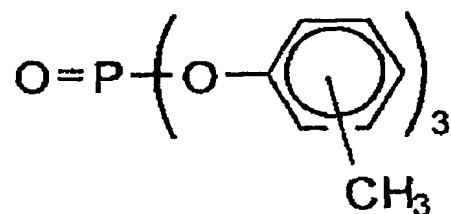
〔実施例 I-1〕

(試料 A の作製)

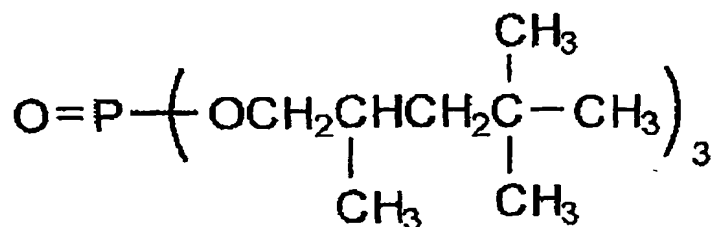
フタロシアニン化合物（具体的化合物例 I-101；油溶性染料）5.3 g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 7.04 g を、下記高沸点有機溶媒（s-2）4.22 g、下記高沸点有機溶媒（s-11）5.63 g 及び酢酸エチル 50 ml 中に 70℃ にて溶解させた。この溶液中に 500 ml の脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。次にこの粗粒分散物を、マイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX I

NC) にて 600 bar の圧力で 5 回通過させることで微粒子化を行った。更にでき上がった乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。こうして得られた疎水性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール 140 g、グリセリン 50 g、SURFYNOL 465 (Air Products & Chemicals 社) 7 g、脱イオン水 900 ml を添加してインクを作製した。

S-2

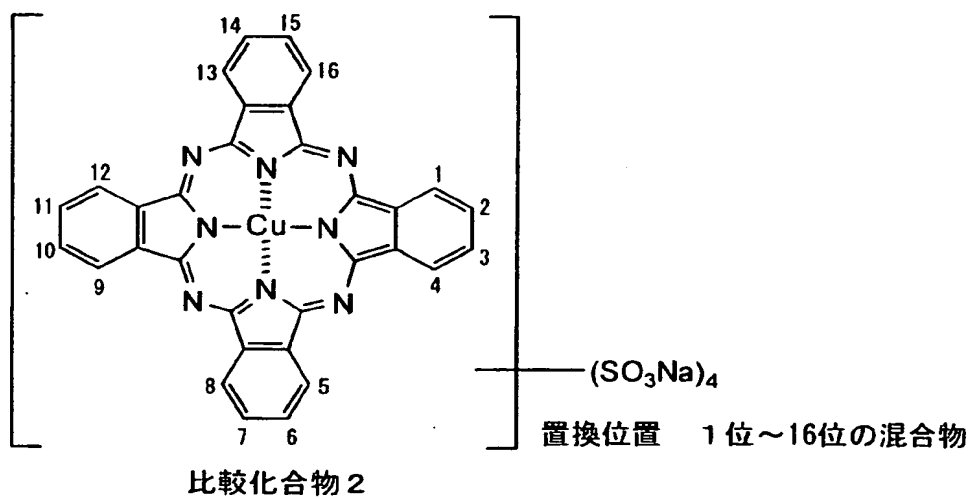
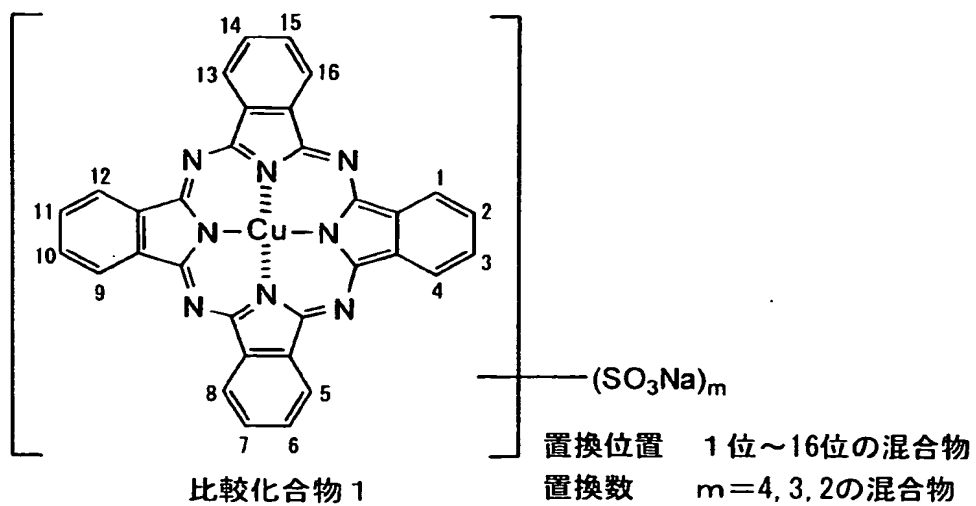


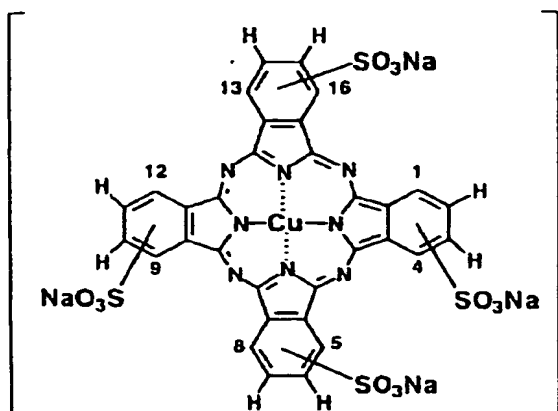
S-11



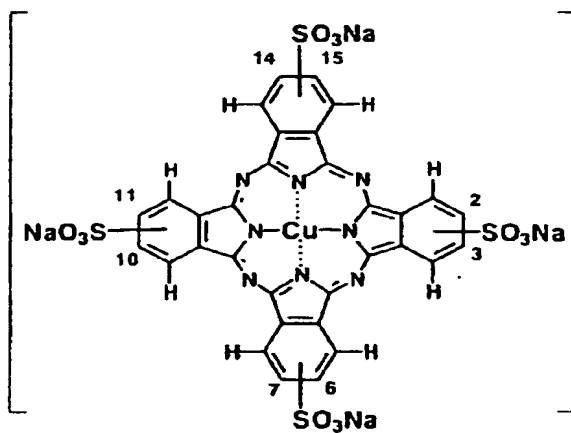
(試料 B～G の作製)

試料 101 のフタロシアニン化合物 (具体的化合物例 I-101 ; 油溶性染料) を下記表 I-11 のフタロシアニン化合物 (油溶性染料) に変更した以外は、試料 101 と同様に試料 B～G を作製した。この際に、比較用のインク液として、以下の比較化合物 1～8 を用いてインク液 101～108 を作成した。

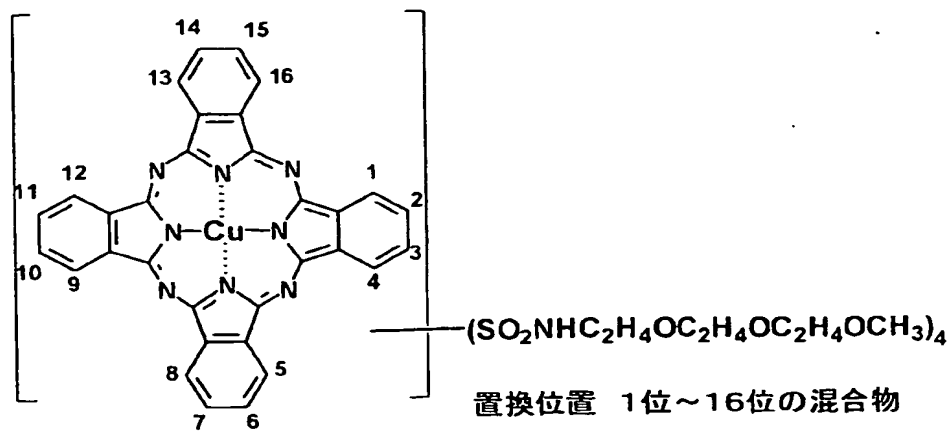




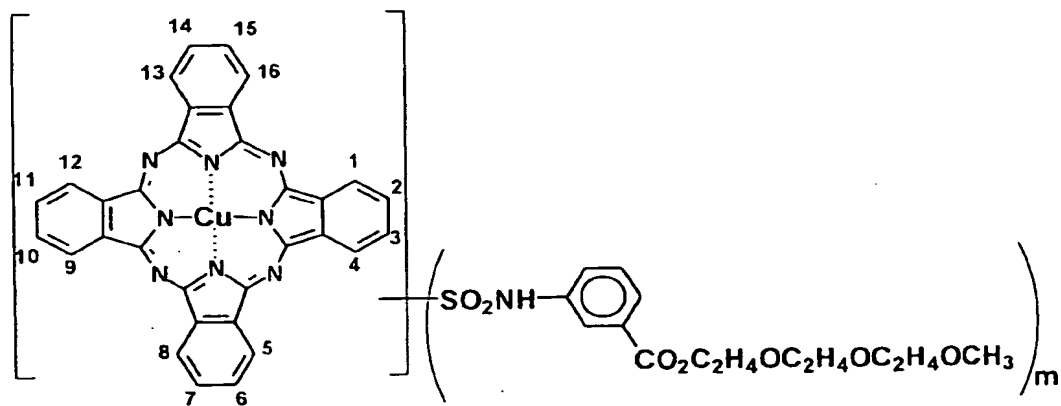
比較化合物3



比較化合物4



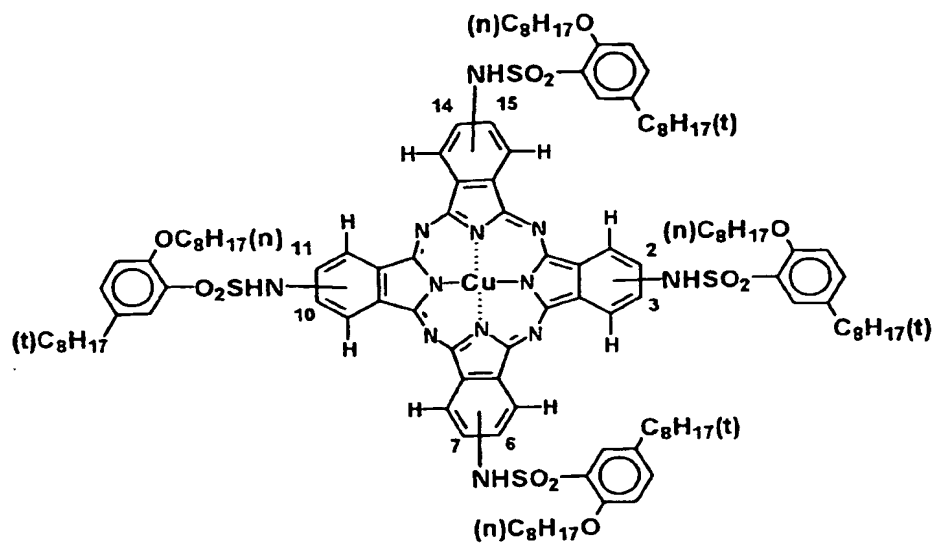
比較化合物 5



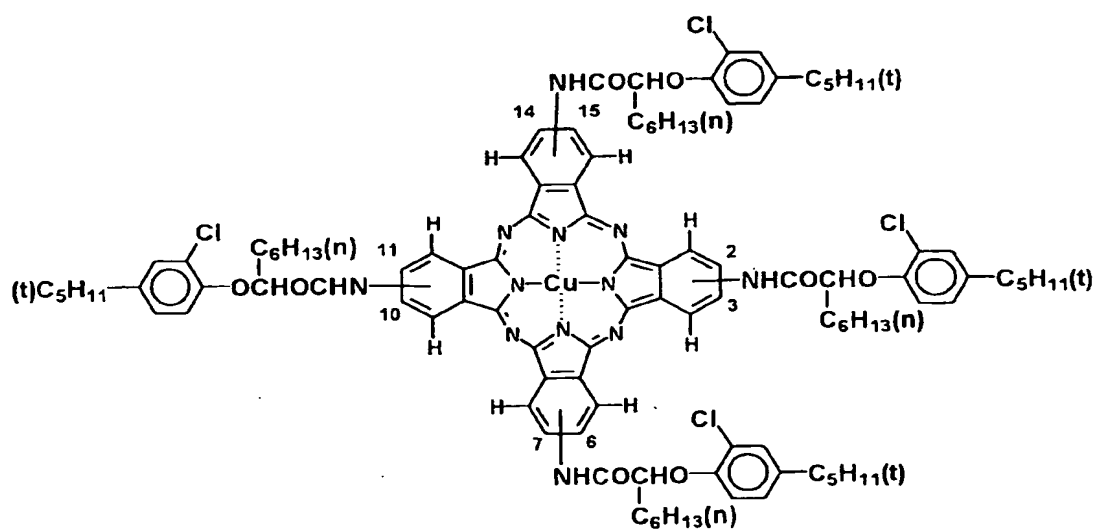
比較化合物 6

置換位置 1位～16位の混合物

置換数 $m=4, 3, 2$ の混合物



比較化合物 7



比較化合物 8

染料を変更する場合は、添加量がインク液Aに対して等モルとなるように使用した。染料を2種以上併用する場合は等モルずつ使用した。

(画像記録及び評価)

以上の各実施例(インク液A～G)及び比較例(インク液101～108)のインクジェット用インクについて、下記評価を行った。その結果を表I-11に示した。

なお、表I-11において、「色調」、「紙依存性」、「耐水性」及び「耐光性」は、各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター(EPSON(株)社製;PM-700C)でフォト光沢紙(EPSON社製PM写真紙<光沢>(KA420PSK、EPSON))に画像を記録した後で評価したものである。

<色調>

フォト光沢紙に形成した画像を、390～730nm領域のインターバル10nmによる反射スペクトルをGRETAG SPM100-II(GRETAG社製)を用いて測色し、これをCIE(国際照明委員会) $L^*a^*b^*$ 色空間系に基づいて、 a^* 、 b^* を算出した。

JNC(社団法人日本印刷産業機械工業会)のJAPAN Colour(日本印刷産業連合会のメンバー21社から提供された、各社の校正刷りのベタパッチを測色し、その平均値に対して色差(ΔE)が最小になるように、Japan Colour Ink SF-90及びJapan Paperを使用して印刷したときの色)の標準シアンのカラースンプルと比較してシアンとして好ましい色調を下記のように定義した。

L^* : 53.6 \pm 0.2の範囲において、

a^* : a^* (-35.9 \pm 6の範囲)、及び、 b^* (-50.4 \pm 6の範囲)

△： a *、b *の一方のみ（上記○で定義した好ましい領域）

×： a *、b *のいずれも（上記○で定義した好ましい領域外）

ここで、参考に用いた J A P A N C o l o r の標準シアンのカラーサンプルの測色値を以下に示す。

L *： 53.6 ± 0.2

a *： -37.4 ± 0.2

b *： -50.2 ± 0.2

Δ E： 0.4 (0.1 ~ 0.7)

(1)印刷機：マンローランドR-704， インキ：J a p a n C o l o u r S F-90， 用紙：特菱アート

(2)測色：測色計；X-r i t e 938， 0 / 45， D50， 2deg.， b l a c k b a c k i n g

<紙依存性>

前記フォト光沢紙に形成した画像と、別途にPPC用普通紙に形成した画像との色調を比較し、両画像間の差が小さい場合をA（良好）、両画像間の差が大きい場合をB（不良）として、二段階で評価した。

<耐水性>

前記画像を形成したフォト光沢紙を、1時間室温乾燥した後、10秒間脱イオン水に浸漬し、室温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みが無いものをA、滲みが僅かに生じたものをB、滲みが多いものをCとして、三段階で評価した。

<耐光性>

前記画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター（米国アトラス社製のアトラスウェザーオーメーターC. I 65）を用いて、キセノン光（85000 lx）を7日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite 310 TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。なお、前記反射濃度は、

1、1.5及び2.0の3点で測定した。

何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

<暗熱保存性>

前記画像を形成したフォト光沢紙を、80℃で15%RHの条件下で7日間試料を保存し、保存前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite 310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価した。色素残存率について反射濃度が1、1.5及び2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

<オゾンガス耐性>

シーメンス型オゾナイザーの二重ガラス管内に乾燥空気を通しながら、5kV交流電圧を印加し、これを用いてオゾンガス濃度が 0.5 ± 0.1 ppm、室温、暗所に設定されたボックス内に、前記画像を形成したフォト光沢紙を7日間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite 310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価した。なお、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター(モデル:OZG-EM-01)を用いて設定した。

何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

表 I-1 1

インク 液 試料番 号	化合物 番号	Pc 構造 置換位置 (α or β) 置換基数 (n)	色調	紙依 存性	耐水 性	耐光 性	暗熱 保存性	オゾン 耐性
A	I-101	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
B	I-102	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
C	I-103	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
D	I-104	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
E	I-109	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
F	I-110	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
G	I-111	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
101	比較化合物 1	α 、 β -混合 (n=4, 3, 2)	△	B	B	B	A	C
102	比較化合物 2	α 、 β -混合 (n=4)	○	B	B	B	A	C

103	比較化合物 3	α -位 (n=4)	Δ	A	B	B	A	C
104	比較化合物 4	β -位 (n=4)	\bigcirc	A	B	B	A	C
105	比較化合物 5	α 、 β -位 (n=4)	Δ	B	B	B	B	C
106	比較化合物 6	α 、 β -位 (n=2~4)	Δ	B	B	B	B	C
107	比較化合物 7	β -位 (n=4)	Δ	B	B	B	B	C
108	比較化合物 8	β -位 (n=4)	Δ	B	B	B	B	C

表 I-11 から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは色調に優れ、紙依存性が小さく、耐水性および耐光性並びにオゾンガス耐性に優れるものであった。特に耐光性、オゾンガス耐性等の画像保存性に優れることは明らかである。

[実施例 I-2]

実施例 I-1 で作製した同じカートリッジを、実施例 I-1 の同機にて画像を富士写真フイルム製インクジェットペーパーフォト光沢紙 EX にプリントし、実施例 I-1 と同様な評価を行ったところ、実施例 I-1 と同様な結果が得られた。

[実施例 I-3]

実施例 I-1 で作製した同じインクを、インクジェットプリンター BJ-F8

50 (CANON社製) のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙GP-301に画像をプリントし、実施例I-1と同様な評価を行ったところ、実施例I-1と同様な結果が得られた。

〔実施例I-4〕

本発明のフタロシアニン化合物(化合物I-101、I-121、I-141及びI-161)のそれぞれについて、該化合物3質量部、トナー用樹脂〔スチレン-アクリル酸エステル共重合体；商品名ハイマーTB-1000F(三洋化成製)〕100質量部をボールミルで混合粉碎後、150℃に加熱して熔融混和を行い、冷却後ハンマーミルを用いて粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。更に分級して1~20マイクロを選択し、トナーとした。このトナー10部に対しキャリア鉄粉(商品名EFV250/400；日本鉄粉製)900部を均一に混合し現像剤とした。同様に、表I-12に示す比較用着色剤を染料は3質量部、顔料は6質量部使用した以外は同様にしてサンプルを調製した。これらの現像剤を用いて乾式普通紙電子写真複写機〔商品名NP-5000；キヤノン(株)製〕で複写を行った。

評価試験は、本発明の化合物を含んだカラートナーを用いた現像剤によって上記画像形成方法により紙およびOHP上に、それぞれ反射画像(紙上の画像)および透過画像(OHP画像)を作製し、以下に示す方法で実施した。なお、トナー付着量は 0.7 ± 0.05 (mg/cm²)の範囲で評価した。

得られた画像について、色相と光堅牢性を評価した。色相については、目視にて最良、良好及び不良の3段階で評価した。評価結果を表I-12に示す。表I-12中、○は色相が最良；△は良好であったことを示し、×は色相が不良であったことを示す。光堅牢性については、記録した直後の画像濃度 C_i を測定した後、ウェザーメーター(アトラスC. 165)を用いて、画像にキセノン光(8万5千ルクス)を5日間照射した後、再び画像濃度 C_f を測定し、キセノン光照射前

後の画像濃度の差から色素残存率 $\{(C_i - C_f) / C_i\} \times 100\%$ を算出し、評価した。画像濃度は反射濃度計 (X-Rite 310TR) を用いて測定した。評価結果を表 I-12 に示す。表 I-12 中、色素残存率が 90% 以上の場合を○、90～80% の場合を△、80% 未満の場合を×として示した。

OHP 画像の透明性については下記方法にて評価した。日立製作所製「330 型自記分光光度計」によりトナーが担持されていない OHP 用シートをリファレンスとして画像の可視分光透過率を測定し、450 nm での分光透過率を求め、OHP 画像の透明性の尺度とした。分光透過率が 80% 以上を○、70～80% を△、70% 以下を×とした。以上の、結果を表 I-12 に示す。

表 I-12

	試験化合物 番号	色相	光堅牢性	透明性
本発明	I-101	○	○	○
本発明	I-104	○	○	○
本発明	I-115	○	○	○
本発明	I-132	○	○	○
比較例 I-1	比較染料 9	△	△	△
比較例 I-2	比較染料 10	△	△	△
比較例 I-3	C. I. Solvent Blue 38	×	○	×

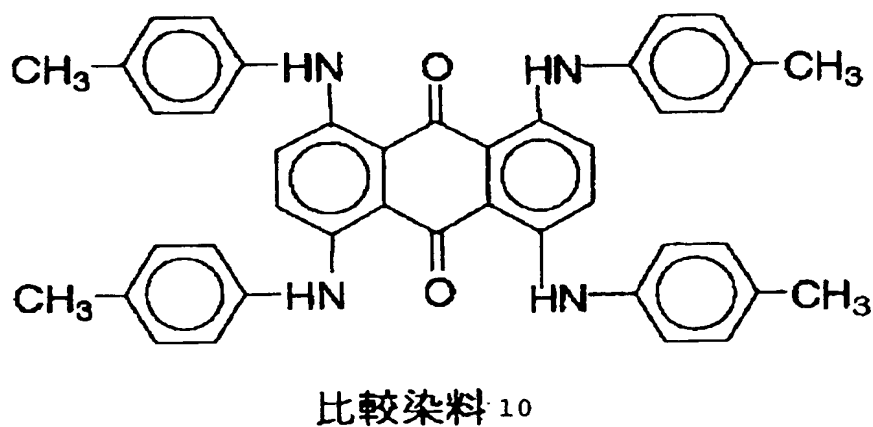
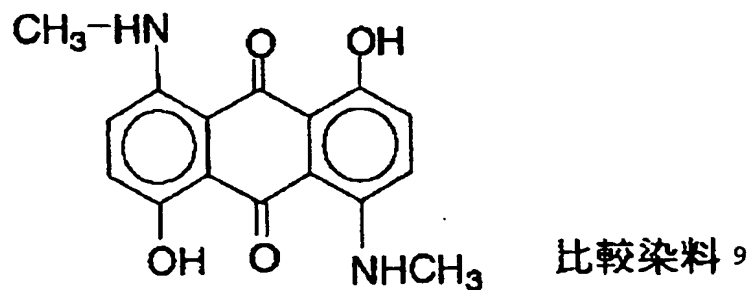


表 I-1 2 から明らかなように、本発明のフタロシアニン化合物は、比較用の染料と比較して光堅牢性にすぐれ、色相も鮮であり、透明性も高く、本発明のカラートナーを用いることにより忠実な色再現と高い OHP 品質を示すので、本発明のカラートナーはフルカラートナーとして使用するのに適している。さらに耐光性

が良好なので長期にわたって保存ができる画像を提供することが可能である。

〔実施例 I-5〕

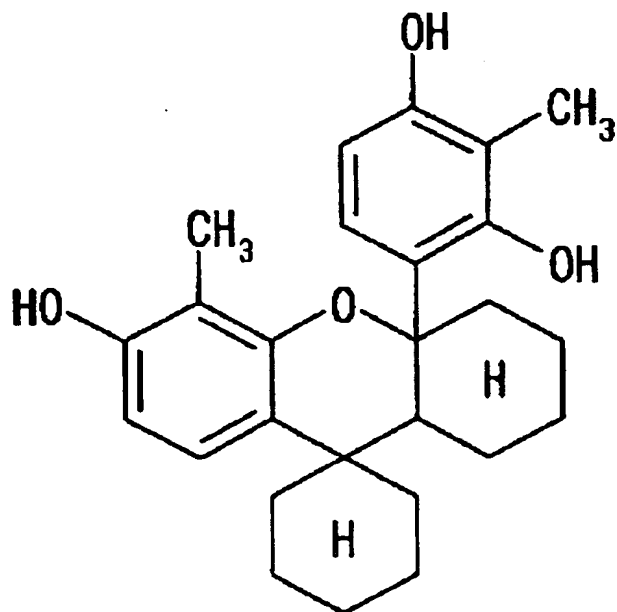
＜カラーフィルターの作製方法＞

本実施例では、フタロシアニン化合物をカラーフィルターに適用した結果を示すが、カラーフィルターは次ぎの方法で作製した。すなわち、シリコンウエハーに熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、色素及び溶剤を含むポジ型レジスト組成物をスピンコートし、加熱により溶剤を蒸発させた後、マスクを通して露光を行い、キノンジアジド化合物を分解させた。必要により、加熱後、現像してモザイクパターンを得た。露光は日立製作所（株）製 i 線露光ステッパー HITACHI LD-5010-i (NA=0.40) により行った。又、現像液は住友化学工業（株）製 SOPD 又は SOPD-B を用いた。

＜ポジ型レジスト組成物の調整＞

m-クレゾール／p-クレゾール／ホルムアルデヒド（反応モル比＝5／5／7.5）混合物から得られたクレゾールノボラック樹脂（ポリスチレン換算質量平均分子量 4300）3.4 質量部、下式で示されるフェノール化合物（A）を用いて製造された o-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル（平均 2 個の水酸基がエステル化されている）1.8 質量部、ヘキサメトキシメチロール化メラミン 0.8 質量部、乳酸エチル 20 質量部及び表 I-1 3 に示す本発明のフタロシアニン化合物 1 質量部を混合してポジ型レジスト組成物を得た。

化合物 (A)



＜カラーフィルターの調製＞

得られたポジ型レジスト組成物をシリコンウェハーにスピコートした後、溶剤を蒸発させた。シリコンウェハーを露光後、100℃で加熱し、次いでアルカリ現像により露光部を除去して0.8 μmの解像度を有するポジ型着色パターンを得た。これを全面露光後、150℃・15分加熱してシアンの補色系カラーフィルターを得た。

＜比較例＞

上記実施例で用いた本発明のシアン系のフタロシアニン化合物に変えて、下記比較染料 11 を 1 質量部を混合してポジ型レジスト組成物を得た。このポジ型レジ

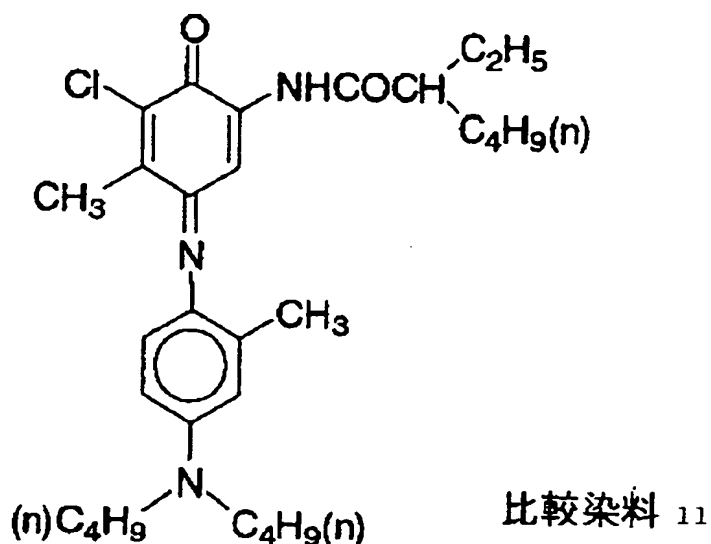
スト組成物をシリコンウェハーにスピコートした後、溶剤を蒸発させた。シリコンウェハーを露光後、アルカリ現像して1 μm の解像度を有するポジ型着色パターンを得た。これを全面露光後、150℃・10分加熱してマゼンタカラーフィルターを得た。

<評価>

得られたシアンカラーフィルターの透過スペクトルを測定し、色再現上重要なスペクトルの短波側、長波側の切れを相対評価した。○は良好、△は何とか許容できるレベル、×は許容できないレベルを表す。また、ウェザーメーター（アトラスC. I 65）を用いて、キセノン光（85000 lx）を7日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を測定し、色素残存率として評価した。

表 I-1 3

	染料／顔料 No.	吸収特性	光堅牢性
本発明	I-104	○	98%
本発明	I-112	○	95%
比較例	比較染料 11	△	18%



比較例と比べ本発明のフタロシアニン化合物はスペクトルの短波側、長波側の切れが急峻であり、色再現性に優れていた。また、比較化合物に対し光堅牢性が優れていることが示された。

[実施例 I-6]

実施例 I-1 の試験方法を、下記の環境試験方法に変更した以外は、実施例 I-1 と同じ操作を用いて実施例 I-6 の試験を行なった。すなわち、自動車の排気ガスなどの酸化性ガスと太陽光の照射を受ける屋外環境をシミュレートした酸化性ガス耐性試験方法として、H. Iwano, et al; Journal of Imaging Science and Technology, 38 巻、140-142(1994)に記載の相対湿度 80%、過酸化水素濃度 120 ppm、蛍光灯照射チャンバーを用いた酸化耐性試験方法を用いて試験した。結果は実施例 I-1 と同じであった。

[実施例 II-1]

下記の成分に脱イオン水を加え1リッターとした後、30～40℃で加熱しながら1時間攪拌した。その後KOH 10mol/LにてpH=9に調製し、平均孔径0.25μmのマイクロフィルターで減圧濾過しシアン用インク液を調製した。

(インク液Aの作製)

フタロシアニン化合物(具体的化合物例 II-101; 油溶性染料) 20.0g、ベンゾトリアゾール0.06g及びPROXEL XL2、1.8gを、ジエチレングリコールモノブチルエーテル230g、2-ピロリドン80g、トリエタノールアミン17.9g及び酢酸エチル50ml中に70℃にて溶解させた。この溶液中に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。次にこの粗粒分散物を、マイクロフルイダイザー(MICROFLUIDEX INC)にて600barの圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更にでき上がった乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。こうして得られた疎水性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール20g、グリセリン120g、SURFYNOL 465 (Air Products & Chemicals 社) 8.5g、脱イオン水900mlを添加してインクを作製した。

(インク液B～Gの作製)

インク液Aのフタロシアニン化合物(具体的化合物例 II-101; 油溶性染料)を下記表 II-11のフタロシアニン化合物(油溶性染料)に変更した以外は、インク液Aと同様にインク液B～Gを作製した。この際に、比較用のインク液として、以下の化合物を用いてインク液101, 102を作成した。

染料を変更する場合は、添加量がインク液Aに対して等モルとなるように使用した。染料を2種以上併用する場合は等モルずつ使用した。

(画像記録及び評価)

以上の各実施例（インク液A～G）及び比較例（インク液101～102）のインクジェット用インクについて、下記評価を行った。その結果を表 II-11 に示した。

なお、表 II-11 において、「色調」、「紙依存性」、「耐水性」及び「耐光性」は、各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター（EPSON（株）社製；PM-700C）でフォト光沢紙（EPSON社製PM写真紙<光沢>（KA420PSK、EPSON））に画像を記録した後で評価したものである。

色調、紙依存性、耐水性、耐光性、暗熱保存性、およびオゾンガス耐性は、実施例 I-1 と同様に評価された。

表 II-1 1

インク 液 試料番 号	化合物 番号	Pc 構造 置換位置 (α or β) 置換基数 (n)	色調	紙依 存性	耐水 性	耐光 性	暗熱 保存性	オゾン 耐性
A	II-101	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
B	II-102	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
C	II-103	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
D	II-104	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
E	II-105	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
F	II-110	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
G	II-111	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
101	比較化合物 1	α 、 β -混合 (n=4, 3, 2)	△	B	A	B	A	B
102	比較化合物 3	α -位 (n=4)	△	B	B	B	A	C

表 II-1 1 から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは色調に優れ、紙依存性が小さく、耐水性および耐光性並びにオゾンガス耐性に優れるものであった。特に耐光性、オゾンガス耐性等の画像保存性に優れることは明らかである。

[実施例 II-2]

実施例 II-1 で作製した同じカートリッジを、実施例 II-1 の同機にて画像を富士写真フイルム製インクジェットペーパーフォト光沢紙 EX にプリントし、実施例 II-1 と同様な評価を行ったところ、実施例 II-1 と同様な結果が得られた。

[実施例 II-3]

実施例 II-1 で作製した同じインクを、インクジェットプリンター B J - F 8 5 0 (CANON 社製) のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙 G P - 3 0 1 に画像をプリントし、実施例 II-1 と同様な評価を行ったところ、実施例 II-1 と同様な結果が得られた。

[実施例 II-4]

本発明のフタロシアニン化合物 (化合物 II-1 0 1、II-1 2 1、II-1 4 1 及び II-1 6 1) のそれぞれについて、該化合物 3 質量部、トナー用樹脂 [スチレン-アクリル酸エステル共重合体; 商品名ハイマー TB-1 0 0 0 F (三洋化成製)] 1 0 0 質量部をボールミルで混合粉碎後、1 5 0℃に加熱して熔融混和を行い、冷却後ハンマーミルを用いて粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。更に分級して 1~2 0 マイクロを選択し、トナーとした。このトナー 1 0 部に対しキャリア鉄粉 (商品名 EFV 2 5 0 / 4 0 0 ; 日本鉄粉製) 9 0 0 部を均一に混合し現像剤とした。同様に、表 II-1 2 に示す比較用着色剤を染料は 3 質量部、顔料は 6 質量部使用した以外は同様にしてサンプルを調製した。これらの現像剤を用いて乾式普通紙電子写真複写機 [商品名 NP-5 0 0 0 ;

キャノン（株）製〕で複写を行った。

評価試験は、本発明の化合物を含んだカラートナーを用いた現像剤によって上記画像形成方法により紙およびOHP上に、それぞれ反射画像（紙上の画像）および透過画像（OHP画像）を作製し、以下に示す方法で実施した。なお、トナー付着量は 0.7 ± 0.05 (mg/cm²) の範囲で評価した。

得られた画像について、色相と光堅牢性を評価した。色相については、目視にて最良、良好及び不良の3段階で評価した。評価結果を表 II-12 に示す。表 II-12 中、○は色相が最良；△は良好であったことを示し、×は色相が不良であったことを示す。光堅牢性については、記録した直後の画像濃度 C_i を測定した後、ウェザーメーター（アトラス C. 165）を用いて、画像にキセノン光（8万5千ルクス）を5日間照射した後、再び画像濃度 C_f を測定し、キセノン光照射前後の画像濃度の差から色素残存率 $\{(C_i - C_f) / C_i\} \times 100\%$ を算出し、評価した。画像濃度は反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定した。評価結果を表 II-12 に示す。表 II-12 中、色素残存率が90%以上の場合を○、90～80%の場合を△、80%未満の場合を×として示した。

OHP画像の透明性については下記方法にて評価した。日立製作所製「330型自記分光光度計」によりトナーが担持されていないOHP用シートをリファレンスとして画像の可視分光透過率を測定し、450nmでの分光透過率を求め、OHP画像の透明性の尺度とした。分光透過率が80%以上を○、70～80%を△、70%以下を×とした。以上の、結果を表 II-12 に示す。

表 II-1 2

	試験化合物 番号	色相	光堅牢性	透明性
本発明	II-101	○	○	○
本発明	II-102	○	○	○
本発明	II-104	○	○	○
本発明	II-112	○	○	○
比較例 II-1	比較染料 9	△	△	△
比較例 II-2	比較染料 10	△	△	△
比較例 II-3	C. I. Solvent Blue 38	×	○	×
比較例 II-4	C. I. Solvent Blue 70	×	○	×

表 II-1 2 から明らかなように、本発明のフタロシアニン化合物は、比較用の染料と比較して光堅牢性にすぐれ、色相も鮮であり、透明性も高く、本発明のカラートナーを用いることにより忠実な色再現と高い OHP 品質を示すので、本発明のカラートナーはフルカラートナーとして使用するのに適している。さらに耐光性が良好なので長期にわたって保存ができる画像を提供することが可能である。

〔実施例 II-5〕

＜カラーフィルターの作製方法＞

本実施例では、フタロシアニン化合物をカラーフィルターに適用した結果を示すが、カラーフィルターは次ぎの方法で作製した。すなわち、シリコンウエハーに熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、色素及び溶剤を含むポジ型レジスト組成物をスピコートし、加熱により溶剤を蒸発させた後、マスクを通して露光を行い、キノンジアジド化合物を分解させた。必要により、加熱後、現像してモザイクパターンを得た。露光は日立製作所（株）製 i 線露光ステッパー HITACHI LD-5010-i (NA=0.40) により行った。又、現像液は住友化学工業（株）製 SOPD 又は SOPD-B を用いた。

<ポジ型レジスト組成物の調整>

m-クレゾール/p-クレゾール/ホルムアルデヒド（反応モル比＝5/5/7.5）混合物から得られたクレゾールノボラック樹脂（ポリスチレン換算質量平均分子量 4300）3.4 質量部、前記フェノール化合物（A）を用いて製造された o-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル（平均 2 個の水酸基がエステル化されている）1.8 質量部、ヘキサメトキシメチロール化メラミン 0.8 質量部、乳酸エチル 20 質量部及び表 II-13 に示す本発明のフタロシアニン化合物 1 質量部を混合してポジ型レジスト組成物を得た。

<カラーフィルターの調製>

得られたポジ型レジスト組成物をシリコンウエハーにスピンコートした後、溶剤を蒸発させた。シリコンウエハーを露光後、100℃で加熱し、次いでアルカリ現像により露光部を除去して 0.8 μm の解像度を有するポジ型着色パターンを得た。これを全面露光後、150℃・15 分加熱してシアン系の補色カラーフィルターを得た。

<比較例>

上記実施例で用いた本発明のシアン系のフタロシアニン化合物に変えて、上記比較染料 11 を 1 質量部を混合してポジ型レジスト組成物を得た。このポジ型レジスト組成物をシリコンウエハーにスピンコートした後、溶剤を蒸発させた。シリコンウエハーを露光後、アルカリ現像して 1 μm の解像度を有するポジ型着色パターンを得た。これを全面露光後、150℃・10 分加熱してマゼンタカラーフィルターを得た。

<評価>

得られたシアンカラーフィルターの透過スペクトルを測定し、色再現上重要なスペクトルの短波側、長波側の切れを相対評価した。○は良好、△は何とか許容できるレベル、×は許容できないレベルを表す。また、ウェザーメーター（アト

ラスC. I 65) を用いて、キセノン光 (85000 lx) を7日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を測定し、色素残存率として評価した。

表 II-13

	染料／顔料 No.	吸収特性	光堅牢性
本発明	II-105	○	98%
本発明	II-113	○	95%
比較例	比較染料 11	△	18%

比較例と比べ本発明のフタロシアニン化合物はスペクトルの短波側、長波側の切れが急峻であり、色再現性に優れていた。また、比較化合物に対し光堅牢性が優れていることが示された。

[実施例 II-6]

実施例 II-1 の試験方法を、下記の環境試験方法に変更した以外は、実施例 II-1 と同じ操作を用いて実施例 II-6 の試験を行なった。すなわち、自動車の排気ガスなどの酸化性ガスと太陽光の照射を受ける屋外環境をシミュレートした酸化性ガス耐性試験方法として、H. Iwano, et al; Journal of Imaging Science and Technology, 38 巻、140-142(1944)に記載の相対湿度 80%、過酸化水素濃度 120 ppm、蛍光灯照射チャンバーを用いた酸化耐性試験方法を用いて試験した。結果は実施例 II-1 と同じであった。

[実施例 III-1]

(試料Aの作製)

フタロシアニン化合物 (具体的化合物例 III-101 ; 油溶性染料) 5.3 g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 7.04 g を、前記高沸点有機溶媒 (s-2) 4.22 g、前記高沸点有機溶媒 (s-11) 5.63 g 及び酢酸エチル 50 ml 中に 70℃ にて溶解させた。この溶液中に 500 ml の脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。

次にこの粗粒分散物を、マイクロフルイダイザー(MICROFLUIDEX INC)にて600barの圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更にでき上がった乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。こうして得られた疎水性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール140g、グリセリン50g、SURFYNOL465(Air Products & Chemicals社)7g、脱イオン水900mlを添加してインクを作製した。

(試料B～Gの作製)

試料101のフタロシアニン化合物(具体的化合物例III-101;油溶性染料)を下記表III-11のフタロシアニン化合物(油溶性染料)に変更した以外は、試料101と同様に試料B～Gを作製した。この際に、比較用のインク液として、前記した比較化合物1及び3を用いてインク液101, 102を作成した。

染料を変更する場合は、添加量がインク液Aに対して等モルとなるように使用した。染料を2種以上併用する場合は等モルずつ使用した。

(画像記録及び評価)

以上の各実施例(インク液A～G)及び比較例(インク液101～102)のインクジェット用インクについて、下記評価を行った。その結果を表III-11に示した。

なお、表III-11において、「色調」、「紙依存性」、「耐水性」及び「耐光性」は、各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター(EPSON(株)社製;PM-700C)でフォト光沢紙(EPSON社製PM写真紙<光沢>(KA420PSK、EPSON))に画像を記録した後で評価したものである。

色調、紙依存性、耐水性、耐光性、暗熱保存性、およびオゾンガス耐性は、実施例I-1と同様に評価された。

表 III- 1 1

インク 液 試料番 号	化合物 番号	Pc 構造 置換位置 (α or β) 置換基数 (n)	色 調	紙 依 存 性	耐 水 性	耐 光 性	暗 熟 保 存 性	オ ソ ン 耐 性
A	III-101	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
B	III-102	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
C	III-103	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
D	III-104	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
E	III-109	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
F	III-110	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
G	III-111	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
101	比較化合 物 1	α 、 β -混合 (n=4, 3, 2)	△	B	B	B	A	C
102	比較化合 物 3	α -位 (n=4)	△	B	B	B	A	C

表 III-1 1 から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは色調に優れ、紙依存性が小さく、耐水性および耐光性並びにオゾンガス耐性に優れるものであった。特に耐光性、オゾンガス耐性等の画像保存性に優れることは明らかである。

[実施例 III-2]

実施例 III-1 で作製した同じカートリッジを、実施例 III-1 の同機にて画像を富士写真フイルム製インクジェットペーパーフォト光沢紙 EX にプリントし、実施例 III-1 と同様な評価を行ったところ、実施例 III-1 と同様な結果が得られた。

[実施例 III-3]

実施例 III-1 で作製した同じインクを、インクジェットプリンター B J - F 8 5 0 (CANON 社製) のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙 G P - 3 0 1 に画像をプリントし、実施例 III-1 と同様な評価を行ったところ、実施例 III-1 と同様な結果が得られた。

[実施例 III-4]

本発明のフタロシアニン化合物 (化合 III-1 0 1、III-1 2 1、III-1 4 1 及び III-1 6 1) のそれぞれについて、該化合物 3 質量部、トナー用樹脂 [スチレン-アクリル酸エステル共重合体; 商品名ハイマー TB-1 0 0 0 F (三洋化成製)] 1 0 0 質量部をボールミルで混合粉碎後、1 5 0℃に加熱して熔融混和を行い、冷却後ハンマーミルを用いて粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。更に分級して 1 ~ 2 0 マイクロを選択し、トナーとした。このトナー 1 0 部に対しキャリアー鉄粉 (商品名 E F V 2 5 0 / 4 0 0 ; 日本鉄粉製) 9 0 0 部を均一に混合し現像剤とした。同様に、表 III-1 2 に示す比較用着色剤を染料は 3 質量部、顔料は 6 質量部使用した以外は同様にしてサンプルを調製した。これらの現像剤を用いて乾式普通紙電子写真複写機 [商品名 NP-5 0 0 0 ; キヤノン (株) 製] で複写を行った。

評価試験は、本発明の化合物を含んだカラートナーを用いた現像剤によって上記画像形成方法により紙およびOHP上に、それぞれ反射画像（紙上の画像）および透過画像（OHP画像）を作製し、以下に示す方法で実施した。なお、トナー付着量は 0.7 ± 0.05 (mg/cm²) の範囲で評価した。

得られた画像について、色相と光堅牢性を評価した。色相については、目視にて最良、良好及び不良の3段階で評価した。評価結果を表12に示す。表12中、○は色相が最良；△は良好であったことを示し、×は色相が不良であったことを示す。光堅牢性については、記録した直後の画像濃度 C_i を測定した後、ウェザーメーター（アトラスC. 165）を用いて、画像にキセノン光（8万5千ルクス）を5日間照射した後、再び画像濃度 C_f を測定し、キセノン光照射前後の画像濃度の差から色素残存率 $\{(C_i - C_f) / C_i\} \times 100\%$ を算出し、評価した。画像濃度は反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定した。評価結果を表III-12に示す。表III-12中、色素残存率が90%以上の場合を○、90～80%の場合を△、80%未満の場合を×として示した。

OHP画像の透明性については下記方法にて評価した。日立製作所製「330型自記分光光度計」によりトナーが担持されていないOHP用シートをリファレンスとして画像の可視分光透過率を測定し、450nmでの分光透過率を求め、OHP画像の透明性の尺度とした。分光透過率が80%以上を○、70～80%を△、70%以下を×とした。以上の、結果を表III-12に示す。

表 III-1 2

	試験化合物 番号	色相	光堅牢性	透明性
本発明	III-101	○	○	○
本発明	III-104	○	○	○
本発明	III-115	○	○	○
本発明	III-132	○	○	○
比較例 III-1	比較染料 9	△	△	△
比較例 III-2	比較染料 10	△	△	△
比較例 III-3	C. I. Solvent Blue 38	×	○	×
比較例 III-4	C. I. Solvent Blue 70	×	○	×

表 III-1 2 から明らかなように、本発明のフタロシアニン化合物は、比較用の染料と比較して光堅牢性にすぐれ、色相も鮮であり、透明性も高く、本発明のカラートナーを用いることにより忠実な色再現と高い OHP 品質を示すので、本発明のカラートナーはフルカラートナーとして使用するのに適している。さらに耐光性が良好なので長期にわたって保存ができる画像を提供することが可能である。

〔実施例 III-5〕

＜カラーフィルターの作製方法＞

本実施例では、フタロシアニン化合物をカラーフィルターに適用した結果を示すが、カラーフィルターは次ぎの方法で作製した。すなわち、シリコンウエハーに熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、色素及び溶剤を含むポジ型レジスト組成物をスピコートし、加熱により溶剤を蒸発させた後、マスクを通して露光を行い、キノンジアジド化合物を分解させた。必要により、加熱後、現像してモザイクパターンを得た。露光は日立製作所（株）製 i 線露光ステッパー HITACHI LD-5010-i (NA=0.40) により行った。又、現像液は住友化学工業（株）製 SOPD 又は SOPD-B を用いた。

<ポジ型レジスト組成物の調整>

m-クレゾール/p-クレゾール/ホルムアルデヒド（反応モル比＝5/5/7.5）混合物から得られたクレゾールノボラック樹脂（ポリスチレン換算質量平均分子量 4300）3.4 質量部、前記フェノール化合物（A）を用いて製造された o-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル（平均 2 個の水酸基がエステル化されている）1.8 質量部、ヘキサメトキシメチロール化メラミン 0.8 質量部、乳酸エチル 20 質量部及び表 II-13 に示す本発明のフタロシアニン化合物 1 質量部を混合してポジ型レジスト組成物を得た。

<カラーフィルターの調製>

得られたポジ型レジスト組成物をシリコンウエハーにスピンコートした後、溶剤を蒸発させた。シリコンウエハーを露光後、100℃で加熱し、次いでアルカリ現像により露光部を除去して 0.8 μm の解像度を有するポジ型着色パターンを得た。これを全面露光後、150℃・15 分加熱してシアン系の補色系カラーフィルターを得た。

<比較例>

上記実施例で用いた本発明のシアン系のフタロシアニン化合物に変えて、上記比較染料 11 を 1 質量部を混合してポジ型レジスト組成物を得た。このポジ型レジスト組成物をシリコンウエハーにスピンコートした後、溶剤を蒸発させた。シリコンウエハーを露光後、アルカリ現像して 1 μm の解像度を有するポジ型着色パターンを得た。これを全面露光後、150℃・10 分加熱してマゼンタカラーフィルターを得た。

<評価>

得られたシアンカラーフィルターの透過スペクトルを測定し、色再現上重要なスペクトルの短波側、長波側の切れを相対評価した。○は良好、△は何とか許容できるレベル、×は許容できないレベルを表す。また、ウェザーメーター（アト

ラスC. I 65) を用いて、キセノン光 (85000 lx) を7日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を測定し、色素残存率として評価した。

表 III-13

	染料／顔料 No.	吸収特性	光堅牢性
本発明	III-104	○	98%
本発明	III-112	○	95%
比較例	比較染料 11	△	18%

比較例と比べ本発明のフタロシアニン化合物はスペクトルの短波側、長波側の切れが急峻であり、色再現性に優れていた。また、比較化合物に対し光堅牢性が優れていることが示された。

[実施例 III-6]

実施例 III-1 の試験方法を、下記の環境試験方法に変更した以外は、実施例 III-1 と同じ操作を用いて実施例 III-6 の試験を行なった。すなわち、自動車の排気ガスなどの酸化性ガスと太陽光の照射を受ける屋外環境をシミュレートした酸化性ガス耐性試験方法として、H. Iwano, et al; Journal of Imaging Science and Technology, 38 巻、140-142 (1994) に記載の相対湿度 80%、過酸化水素濃度 120 ppm、蛍光灯照射チャンバーを用いた酸化耐性試験方法を用いて試験した。結果は実施例 III-1 と同じであった。

[実施例 IV-1]

(試料 A の作製)

フタロシアニン化合物 (具体的化合物例 IV-101; 油溶性染料) 5.3 g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 7.04 g を、前記高沸点有機溶媒 (s-2) 4.22 g、前記高沸点有機溶媒 (s-11) 5.63 g 及び酢酸エチル 50 ml 中に 70℃ にて溶解させた。この溶液中に 500 ml の脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。

次にこの粗粒分散物を、マイクロフルイダイザー(MICROFLUIDEX INC)にて600barの圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更にでき上がった乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。こうして得られた疎水性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール140g、グリセリン50g、SURFYNOL465(Air Products & Chemicals社)7g、脱イオン水900mlを添加してインクを作製した。

(試料B～Gの作製)

試料101のフタロシアニン化合物(具体的化合物例IV-101;油溶性染料)を下記表IV-11のフタロシアニン化合物(油溶性染料)に変更した以外は、試料101と同様に試料B～Gを作製した。この際に、比較用のインク液として、以下の化合物を用いてインク液101, 102, 103, 104を作成した。

染料を変更する場合は、添加量がインク液Aに対して等モルとなるように使用した。染料を2種以上併用する場合は等モルずつ使用した。

(画像記録及び評価)

以上の各実施例(インク液A～G)及び比較例(インク液101～104)のインクジェット用インクについて、下記評価を行った。その結果を表IV-11に示した。

なお、表IV-11において、「色調」、「紙依存性」、「耐水性」及び「耐光性」は、各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター(EPSON(株)社製;PM-700C)でフォト光沢紙(EPSON社製PM写真紙<光沢>(KA420PSK、EPSON))に画像を記録した後で評価したものである。

色調、紙依存性、耐水性、耐光性、暗熱保存性、およびオゾンガス耐性は、実施例I-1と同様に評価された。

表 IV-1 1

インク 液 試料番 号	化合物 番号	Pc 構造 置換位置 (α or β) 置換基数 (n)	色調	紙依 存性	耐水 性	耐光 性	暗熱保 存性	オソ ン耐性
A	IV-101	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
B	IV-107	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
C	IV-118	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
D	IV-128	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
E	IV-131	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
F	IV-146	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
G	IV-149	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
101	比較化合 物 1	α 、 β -混合 (n=4, 3, 2)	○	B	B	B	A	C
102	比較化合 物 2	α 、 β -混合 (n=4)	○	B	B	B	A	C

103	比較化合物 3	α -位 (n=4)	○	A	A	B	A	C
104	比較化合物 4	β -位 (n=4)	○	A	B	B	A	C

表 IV-11 から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは色調に優れ、紙依存性が小さく、耐水性および耐光性並びにオゾンガス耐性に優れるものであった。特に耐光性、オゾンガス耐性等の画像保存性に優れることは明らかである。

[実施例 IV-2]

実施例 IV-1 で作製した同じカートリッジを、実施例 IV-1 の同機にて画像を富士写真フイルム製インクジェットペーパーフォト光沢紙 EX にプリントし、実施例 IV-1 と同様な評価を行ったところ、実施例 IV-1 と同様な結果が得られた。

[実施例 IV-3]

実施例 IV-1 で作製した同じインクを、インクジェットプリンター BJ-F 850 (CANON 社製) のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙 GP-301 に画像をプリントし、実施例 IV-1 と同様な評価を行ったところ、実施例 IV-1 と同様な結果が得られた。

[実施例 IV-4]

本発明のフタロシアニン化合物 (化合物 IV-101、IV-121、IV-141 及び IV-161) のそれぞれについて、該化合物 3 質量部、トナー用樹脂 [スチレン-アクリル酸エステル共重合体; 商品名ハイマー TB-1000F (三洋化成製)] 100 質量部をボールミルで混合粉碎後、150℃に加熱して熔融混和を行い、冷却後ハンマーミルを用いて粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎

機で微粉碎した。更に分級して1～20マイクロを選択し、トナーとした。このトナー10部に対しキャリア鉄粉(商品名EFV250/400;日本鉄粉製)900部を均一に混合し現像剤とした。同様に、表IV-12に示す比較用着色剤を染料は3質量部、顔料は6質量部使用した以外は同様にしてサンプルを調製した。これらの現像剤を用いて乾式普通紙電子写真複写機〔商品名NP-5000;キャノン(株)製〕で複写を行った。

評価試験は、本発明の化合物を含んだカラートナーを用いた現像剤によって上記画像形成方法により紙およびOHP上に、それぞれ反射画像(紙上の画像)および透過画像(OHP画像)を作製し、以下に示す方法で実施した。なお、トナー付着量は 0.7 ± 0.05 (mg/cm²)の範囲で評価した。

得られた画像について、色相と光堅牢性を評価した。色相については、目視にて最良、良好及び不良の3段階で評価した。評価結果を表IV-12に示す。表IV-12中、○は色相が最良;△は良好であったことを示し、×は色相が不良であったことを示す。光堅牢性については、記録した直後の画像濃度 C_i を測定した後、ウェザーメーター(アトラスC.165)を用いて、画像にキセノン光(8万5千ルクス)を5日間照射した後、再び画像濃度 C_f を測定し、キセノン光照射前後の画像濃度の差から色素残存率($\{(C_i - C_f) / C_i\} \times 100\%$)を算出し、評価した。画像濃度は反射濃度計(X-Rite 310TR)を用いて測定した。評価結果を表IV-12に示す。表IV-12中、色素残存率が90%以上の場合を○、90～80%の場合を△、80%未満の場合を×として示した。

OHP画像の透明性については下記方法にて評価した。日立製作所製「330型自記分光光度計」によりトナーが担持されていないOHP用シートをリフレンスとして画像の可視分光透過率を測定し、450nmでの分光透過率を求め、OHP画像の透明性の尺度とした。分光透過率が80%以上を○、70～80%を△、70%以下を×とした。以上の、結果を表IV-12に示す。

表 IV-1 2

	試験化合物 番号	色相	光堅牢性	透明性
本発明	IV-101	○	○	○
本発明	IV-104	○	○	○
本発明	IV-115	○	○	○
本発明	IV-132	○	○	○
比較例 IV-1	比較染料 9	△	△	△
比較例 IV-2	比較染料 10	△	△	△
比較例 IV-3	C. I. Solvent Blue 38	×	○	×
比較例 IV-4	C. I. Solvent Blue 70	×	○	×

表 IV-1 2 から明らかなように、本発明のフタロシアニン化合物は、比較用の染料と比較して光堅牢性にすぐれ、色相も鮮であり、透明性も高く、本発明のカラートナーを用いることにより忠実な色再現と高い OHP 品質を示すので、本発明のカラートナーはフルカラートナーとして使用するのに適している。さらに耐光性が良好なので長期にわたって保存ができる画像を提供することが可能である。

〔実施例 IV-5〕

<カラーフィルターの作製方法>

本実施例では、フタロシアニン化合物をカラーフィルターに適用した結果を示すが、カラーフィルターは次ぎの方法で作製した。すなわち、シリコンウェハーに熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、色素及び溶剤を含むポジ型レジスト組成物をスピコートし、加熱により溶剤を蒸発させた後、マスクを通して露光を行い、キノンジアジド化合物を分解させた。必要により、加熱後、現像してモザイクパターンを得た。露光は日立製作所（株）製 i 線露光ステッパー HITACHI LD-5010-i (NA=0.40) により行った。又、現像液は住友化学工業（株）製 SOPD 又は SOPD-B を用いた。

<ポジ型レジスト組成物の調整>

m-クレゾール/p-クレゾール/ホルムアルデヒド（反応モル比＝5／5／7.5）混合物から得られたクレゾールノボラック樹脂（ポリスチレン換算質量平均分子量 4300）3.4 質量部、前記フェノール化合物（A）を用いて製造されたオーナフトキノンジアジド－5－スルホン酸エステル（平均 2 個の水酸基がエステル化されている）1.8 質量部、ヘキサメトキシメチロール化メラミン 0.8 質量部、乳酸エチル 20 質量部及び表 IV-1 3 に示す本発明のフタロシアニン化合物 1 質量部を混合してポジ型レジスト組成物を得た。

<カラーフィルターの調製>

得られたポジ型レジスト組成物をシリコンウエハーにスピンコートした後、溶剤を蒸発させた。シリコンウエハーを露光後、100℃で加熱し、次いでアルカリ現像により露光部を除去して 0.8 μm の解像度を有するポジ型着色パターンを得た。これを全面露光後、150℃・15 分加熱してシアンの補色系カラーフィルターを得た。

<比較例>

上記実施例で用いた本発明のシアン系のフタロシアニン化合物に変えて、上記比較染料 11 を 1 質量部を混合してポジ型レジスト組成物を得た。このポジ型レジスト組成物をシリコンウエハーにスピンコートした後、溶剤を蒸発させた。シリコンウエハーを露光後、アルカリ現像して 1 μm の解像度を有するポジ型着色パターンを得た。これを全面露光後、150℃・10 分加熱してマゼンタカラーフィルターを得た。

<評価>

得られたシアンカラーフィルターの透過スペクトルを測定し、色再現上重要なスペクトルの短波側、長波側の切れを相対評価した。○は良好、△は何とか許容できるレベル、×は許容できないレベルを表す。また、ウェザーメーター（アトラス C. I 65）を用いて、キセノン光（85000 lx）を 7 日間照射し、キ

セノン照射前後の画像濃度を測定し、色素残存率として評価した。

表 IV-13

	染料／顔料 No.	吸収特性	光堅牢性
本発明	IV-104	○	98%
本発明	IV-112	○	95%
比較例	比較染料 11	△	18%

比較例と比べ本発明のフタロシアニン化合物はスペクトルの短波側、長波側の切れが急峻であり、色再現性に優れていた。また、比較化合物に対し光堅牢性が優れていることが示された。

[実施例 IV-6]

実施例 IV-1 の試験方法を、下記の環境試験方法に変更した以外は、実施例 IV-1 と同じ操作を用いて実施例 IV-6 の試験を行なった。すなわち、自動車の排気ガスなどの酸化性ガスと太陽光の照射を受ける屋外環境をシミュレートした酸化性ガス耐性試験方法として、H. Iwano, et al; Journal of Imaging Science and Technology, 38 巻、140-142(1944)に記載の相対湿度 80%、過酸化水素濃度 120 ppm、蛍光灯照射チャンバーを用いた酸化耐性試験方法を用いて試験した。結果は実施例 IV-1 と同じであった。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2001 年 6 月 22 日出願の日本特許出願（特願 2001-189982）、と同日の日本特許出願（特願 2001-190214）、日本特許出願（特願 2001-190215）および日本特許出願（特願 2001-190216）、に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

＜産業上の利用可能性＞

本発明によれば、

(1) 三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有する新規なフタロシアニン化合物が提供され、

(2) 色相と堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与える、インクジェットなどの印刷用のインク組成物、感熱転写型画像形成材料におけるインクシート、電子写真用のトナー、LCD、PDPやCCDで用いられるカラーフィルター用着色組成物、各種繊維の染色の為に染色液などの各種着色組成物が提供され、特に、

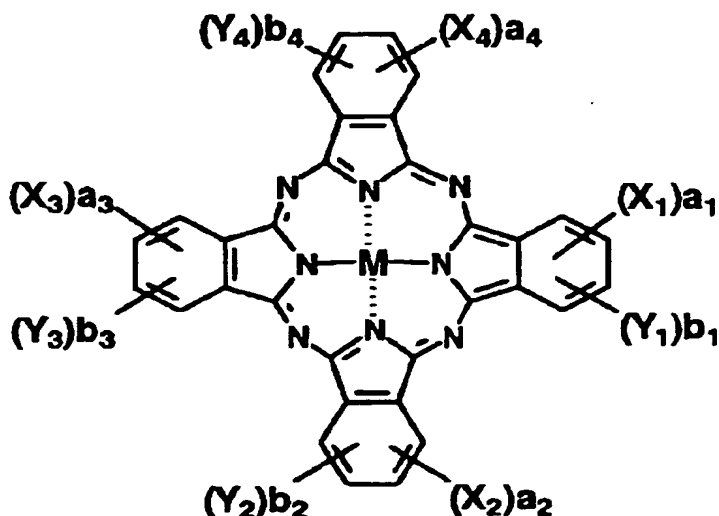
(3) 該フタロシアニン化合物の使用により良好な色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができるインクジェット用インク及びインクジェット記録方法が提供される。さらに、

(4) 上記のインクジェット用インクを適用することにより、インクジェット記録画像材料の耐オゾンガス褪色改良方法を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 下記一般式 (I)、(II)、(III)、および (IV) で表されるフタロシアニン化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物を含有することを特徴とするインク。

一般式 (I)



一般式 (I) 中、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 はそれぞれ独立に、 $-SO-Z$ 及び／または $-SO_2-Z$ を表す。ここで Z は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、

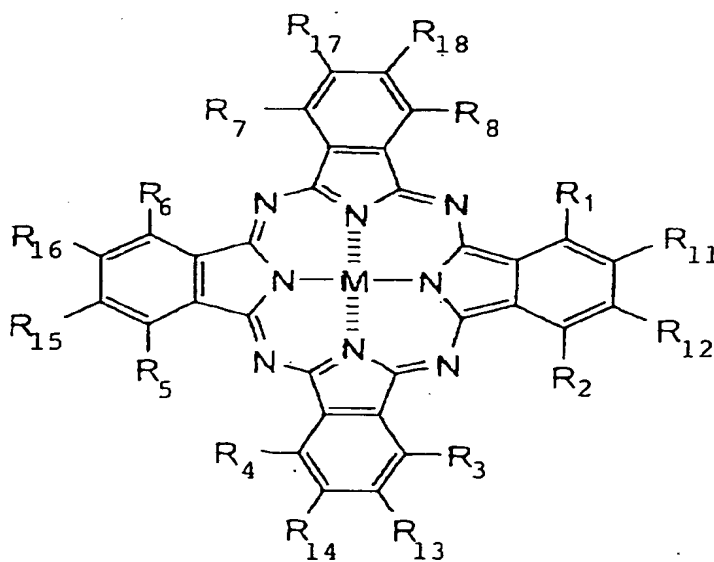
アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基又はアシル基を表す。これらの基は、さらに置換基を有していてもよい。

ただし、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 の少なくとも 1 つは、炭素数 2 以上の置換基を表し、且つ、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 で表される置換基の炭素数の総和が 8 以上である。

$a_1 \sim a_4$ 、 $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ $X_1 \sim X_4$ 、 $Y_1 \sim Y_4$ の置換基数を表し、 $a_1 \sim a_4$ は、それぞれ独立に 0～4 の整数を表すが、すべてが同時に 0 になることはない。 $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ独立に 0～4 の整数を表す。

M は、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。

一般式 (II)



一般式 (II) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、

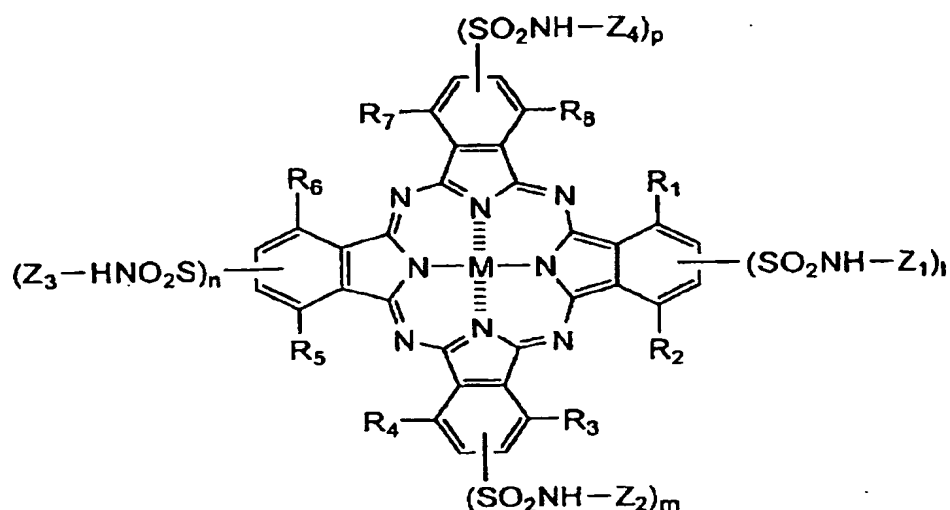
アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、またはアシル基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。

R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 及び R_{18} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または置換スルファモイル基を表す。

但し、 R_{11} と R_{12} 、 R_{13} と R_{14} 、 R_{15} と R_{16} 、及び R_{17} と R_{18} の各々につき、少なくともいずれか一方が置換スルファモイル基を表し、且つ 4 個以上存在する置換スルファモイル基のうち少なくとも 1 つは、炭素数 2 以上の置換基を有する。かつ、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 及び R_{18} で表される置換基の炭素数の総和は、8 以上である。

M は、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物、または金属ハロゲン化物を表す。

一般式 (III)



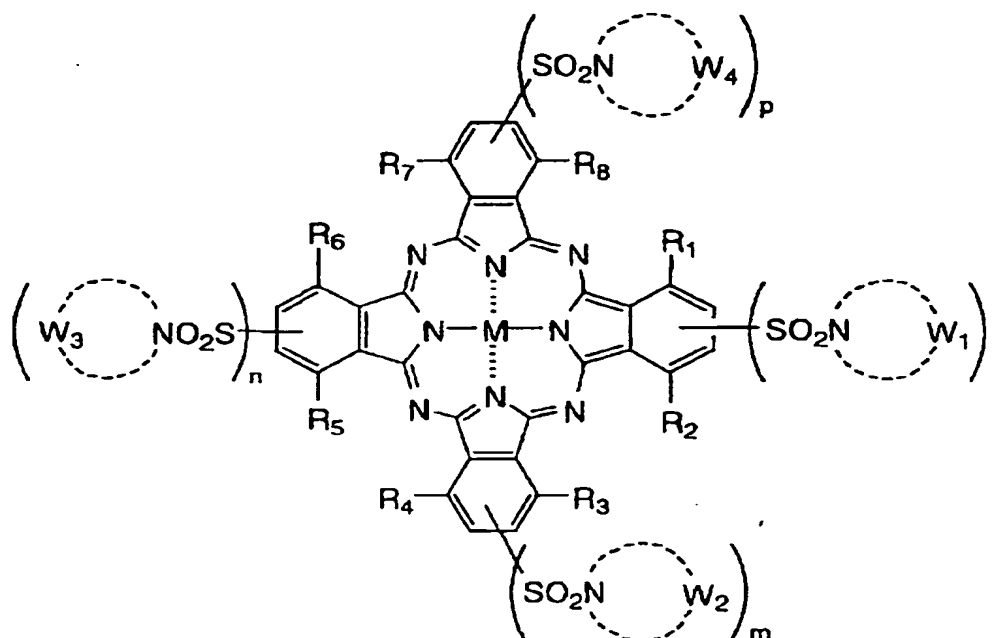
一般式(III)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、またはアシル基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 の少なくとも1つは、炭素数2以上の置換基を有し、且つ、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 に置換した置換基の炭素数の総和が8以上である。

l 、 m 、 n 、及び p は、それぞれ独立に、1または2の整数を表す。

M は、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物、またはハロゲン化物を表す。

一般式 (IV)



一般式 (IV) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、またはアシル基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。

W_1 、 W_2 、 W_3 及び W_4 は、それぞれ独立に、含窒素ヘテロ環あるいは該ヘテロ環と他の環との縮合環を形成するのに必要な原子群を表す。但し、 W_1 、 W_2 、 W_3 及び W_4 から形成されるヘテロ環の少なくとも 1 つは、炭素数 2 以上の置換基を有

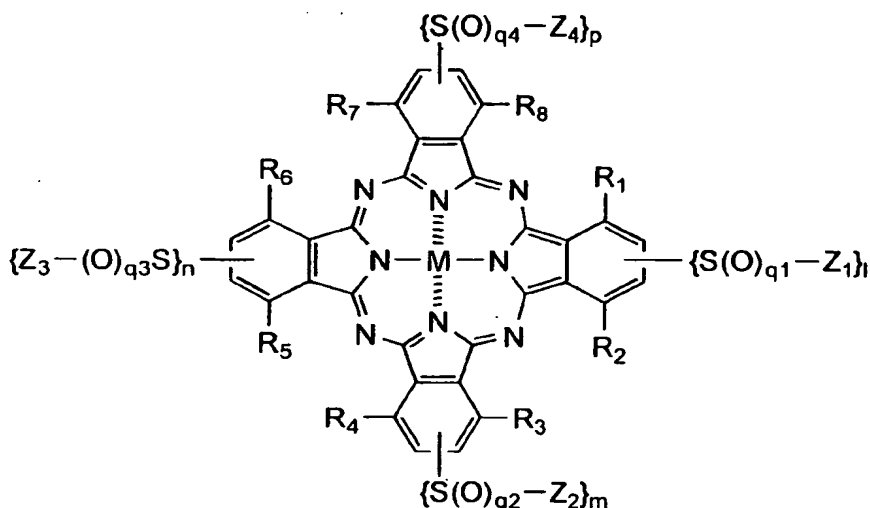
し、かつ、 W_1 、 W_2 、 W_3 及び W_4 で表される基にさらに置換した置換基の炭素数の総和が8以上である。

1、m、n、pは、それぞれ独立に、1または2の整数を表す。

Mは、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物、または金属ハロゲン化物を表す。

2. 前記一般式 (I)、(II)、(III)、および (IV) で表される化合物が、それぞれ下記一般式 (V)、(VI)、(VII)、および (VIII) で表される化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のインク。

一般式 (V)



一般式 (V) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリー

ルチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基又はアシル基を表す。これらの基は、さらに置換基を有していてもよい。

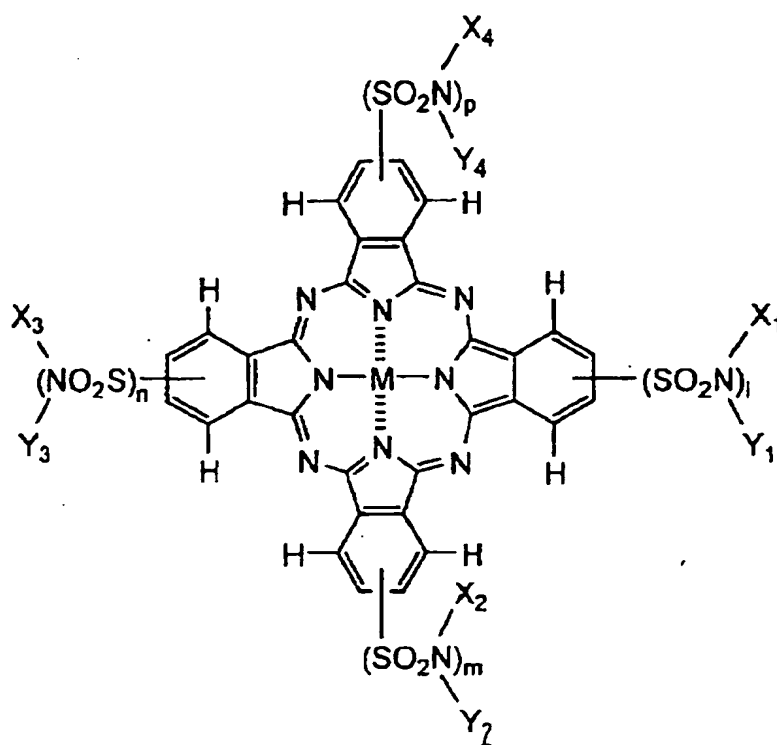
Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

ただし、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 の少なくとも1つは、炭素数2以上の置換基を表し、且つ、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 で表される置換基の炭素数の総和が8以上である。

l 、 m 、 n 、 p 、 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 はそれぞれ独立に、1または2の整数を表す。

M は、一般式(I)の場合と同義である。

一般式 (VI)



一般式 (VI) 中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、及び X_4 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

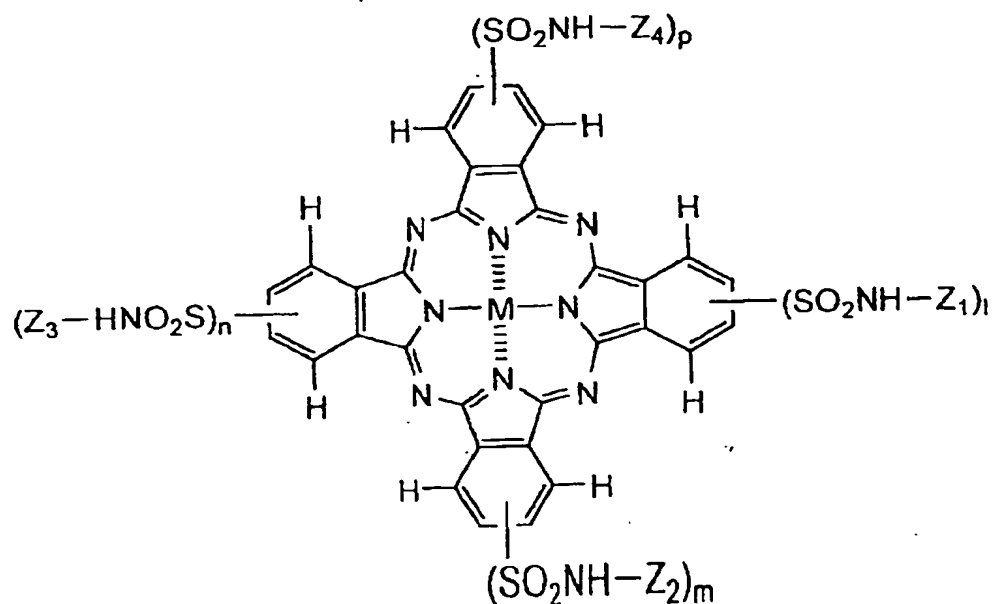
Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、及び Y_4 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基またはアリール基を表す。

ただし、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 の少なくとも 1 つは、炭素数 2 以上の置換基を表し、且つ、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 で表される置換基の炭素数の総和が 8 以上である。

M は、一般式 (II) の M と同義である。

l、m、n、p は、それぞれ独立に、1 または 2 の整数を表す。

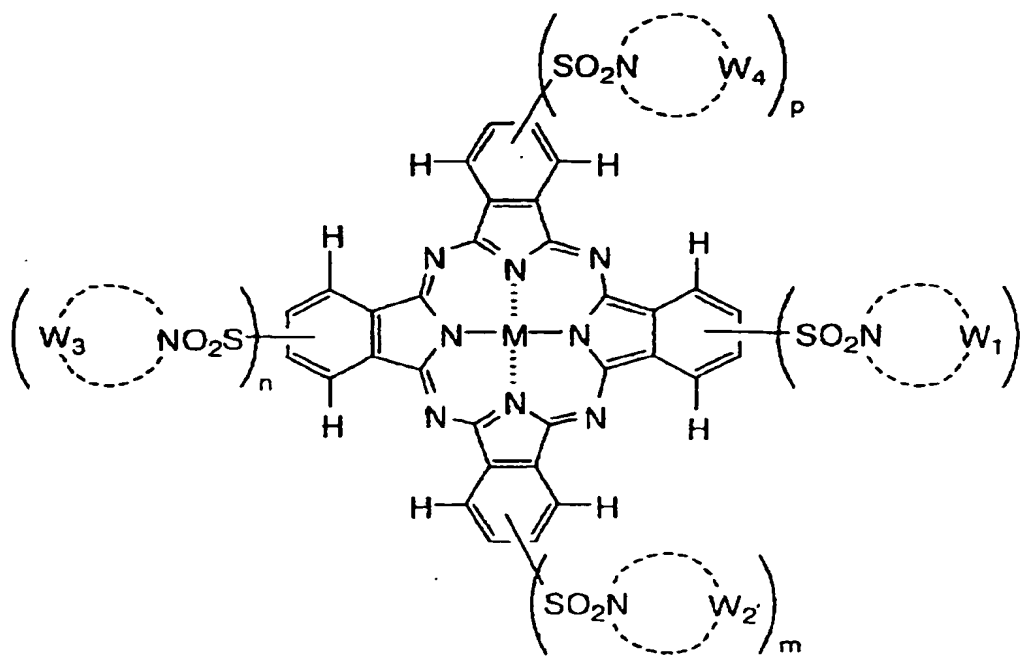
一般式 (VII)



一般式 (VII) 中、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 の少なくとも 1 つは、炭素数 2 以上の置換基を有し、且つ、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 に置換した置換基の炭素数の総和が 8 以上である。

M は、一般式 (III) の M と同義である。 l 、 m 、 n 、及び p は、それぞれ独立に、1 または 2 の整数を表す。

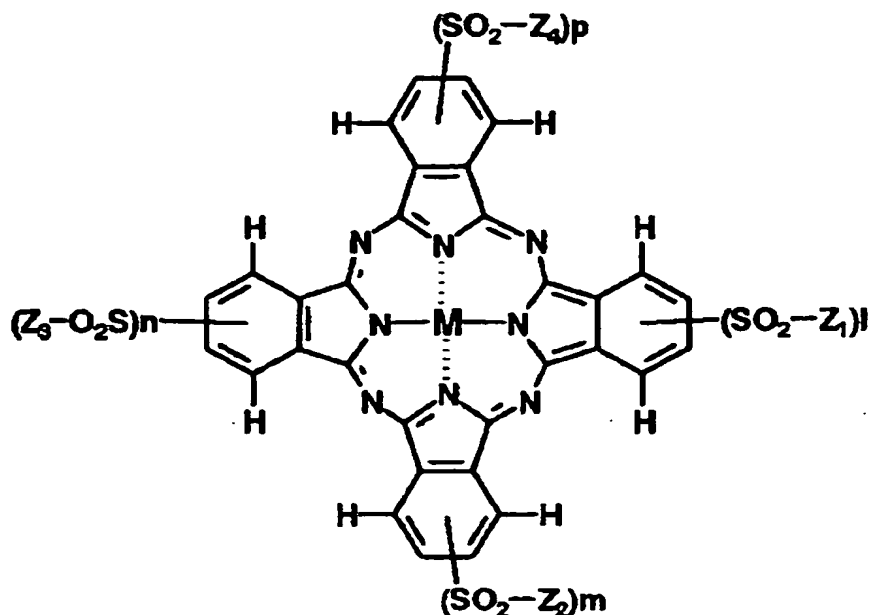
一般式 (VIII)



一般式 (VIII) 中、 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 、 l 、 m 、 n 、 p 及び M は、それぞれ上記一般式 (IV) における W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 、 l 、 m 、 n 、 p 及び M と同義である。

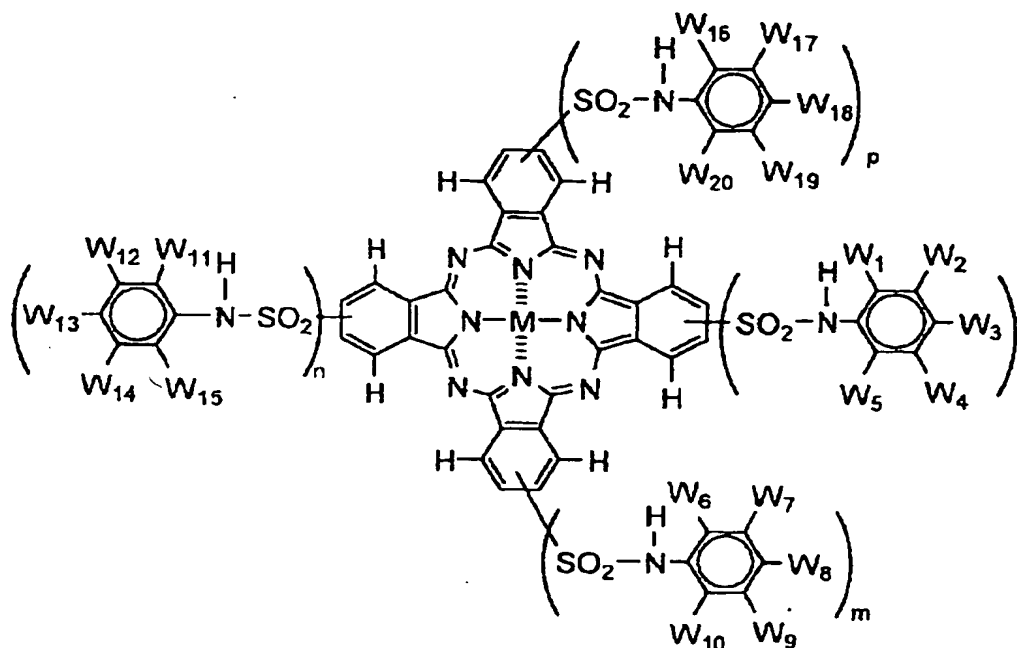
3. 前記一般式 (I)、(II)、(III)、および (IV) で表されるフタロシアニン化合物が、それぞれ下記一般式 (IX)、(X)、(XI)、および (XII) で表される化合物であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載のインク。

一般式 (IX)



一般式 (IX) 中、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。ただし、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 の少なくとも 1 つは、炭素数 2 以上の置換基を表し、且つ、フタロシアニン化合物一分子あたり、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 で表される置換基の炭素数の総和が 8 以上である。 l 、 m 、 n 、 p 及び M は、一般式 (V) の場合と同義である。

一般式 (X)



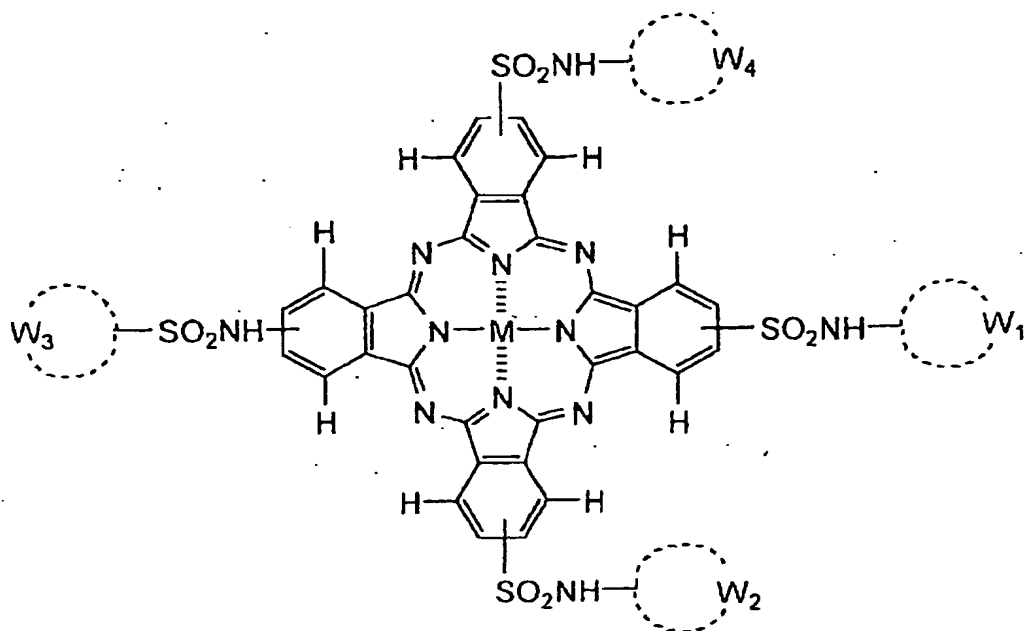
一般式 (X) 中、 $W_1 \sim W_{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基又はアシル基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。

但し、 $W_1 \sim W_5$ 、 $W_6 \sim W_{10}$ 、 $W_{11} \sim W_{15}$ 、及び $W_{16} \sim W_{20}$ の各々につき、いずれか一つは、炭素数 2 以上の置換基であり、且つ、 $W_1 \sim W_{20}$ で表される置換基の炭素数の総和が 8 以上である。

M 、 l 、 m 、 n 及び p は、それぞれ上記一般式 (VI) における M 、 l 、 m 、 n

及び p と同義である。

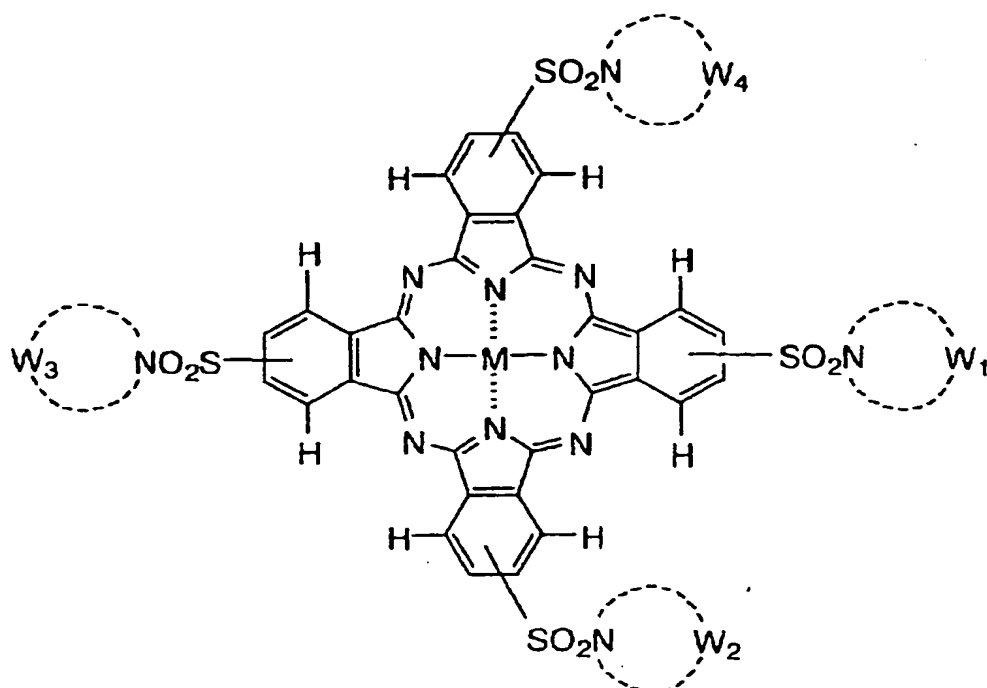
一般式 (XI)



一般式 (XI) 中、 W_1 、 W_2 、 W_3 、及び W_4 は、それぞれ独立に、5～6員含窒素ヘテロ環あるいは該ヘテロ環と他の環との縮合環を形成するのに必要な原子群を表す。但し、 W_1 、 W_2 、 W_3 、及び／又は W_4 が、6員含窒素ヘテロ環あるいは該ヘテロ環と他の環と縮合環を形成する原子群である場合、6員含窒素ヘテロ環あるいは縮合環を構成する窒素原子数は1個または2個である。原子群 W_1 、 W_2 、 W_3 、及び W_4 から形成される5～6員含窒素ヘテロ環あるいは該ヘテロ環と他の環との縮合環の少なくとも1つは、炭素数2以上の置換基を有し、且つ、 W_1 、 W_2 、 W_3 、及び W_4 に置換した置換基の炭素数の総和が8以上である。

Mは、一般式 (VII) のMと同義である。

一般式 (XII)



一般式 (XII) 中、 W_1 、 W_2 、 W_3 及び W_4 は、それぞれ独立に、5～6 員含窒素ヘテロ環あるいは該ヘテロ環と他の環との縮合環を形成するのに必要な原子群を表す。但し、 W_1 、 W_2 、 W_3 及び W_4 から形成されるヘテロ環あるいは該ヘテロ環と他の環との縮合環の少なくとも 1 つは、炭素数 2 以上の置換基を有し、かつ、 W_1 、 W_2 、 W_3 及び W_4 で表される基にさらに置換した置換基の炭素数の総和が 8 以上である。

M は、上記一般式 (I) における M と同義である。

4. 前記インクの 100 質量部中に前記 (I) ～ (IV) で表される化合物を 0.2 質量部以上 10 質量部以下含有する請求の範囲第 1 項に記載のインク。

5. 前記インクの 100 質量部中に前記 (V) ～ (VIII) で表される化合物を 0.2 質量部以上 10 質量部以下含有する請求の範囲第 2 項に記載のインク。

6. 前記インクの100質量部中に前記(IX)～(XII)で表される化合物を0.2質量部以上10質量部以下含有する請求の範囲第3項に記載のインク。
7. 請求の範囲第1項に記載のインクがインクジェット記録用インクであることを特徴とするインク。
8. 請求の範囲第2項に記載のインクがインクジェット記録用インクであることを特徴とするインク。
9. 請求の範囲第3項に記載のインクがインクジェット記録用インクであることを特徴とするインク。
10. 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受像層を有する受像材料上に、請求の範囲第7項に記載のインクジェット記録用インクを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。
11. 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受像層を有する受像材料上に、請求の範囲第8項に記載のインクジェット記録用インクを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。
12. 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受像層を有する受像材料上に、請求の範囲第9項に記載のインクジェット記録用インクを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。
13. 請求の範囲第9項に記載のインクジェット用インクを用いて画像形成することにより、着色画像材料のオゾンガス耐性を改良するオゾンガス耐性改良方法。

14. 前記一般式(IX)、(X)および(XI)、のいずれかで表されることを特徴とするフタロシアニン化合物。

15. 前記一般式(IX)の Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 が、それぞれ $-A_1-L_1-A_2-Q$ で表され、 A_1 および A_2 はそれぞれ置換または無置換アルキレン基であり、 L_1 は2価の連結基であり、 Q はアルコキシ基であることを特徴とする請求の範囲第14項に記載のフタロシアニン化合物。

16. 前記一般式(IX)の L_1 が $-SO_2NH-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH SO_2-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-SO_2-$ または $-O-$ である請求の範囲第15項に記載のフタロシアニン化合物。

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09D11/00, C09B47/20, B41M5/00, B41J2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09D11/00-11/20, C09B47/20, B41M5/00-5/40, B41J2/00-2/21

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 297044 A2 (Ciba-Geigy AG), 28 December, 1988 (28.12.88), Example 11 & DE 3873840 A1 & JP 1-22970 A	14
X	DE 3843605 A1 (Hoechst AG), 28 June, 1990 (28.06.90), Example 147 & EP 374911 A1 & US 5128455 A & JP 2-222461 A	14
X	JP 4-97889 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 30 March, 1992 (30.03.92), Compounds (e), (f); synthesis example 3 (Family: none)	14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
19 September, 2002 (19.09.02)Date of mailing of the international search report
15 October, 2002 (15.10.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-303009 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 31 October, 2000 (31.10.00), Claims; examples (Family: none)	1-16
A	JP 6-57653 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 01 March, 1994 (01.03.94), Claims; examples (Family: none)	1-16
A	JP 62-190273 A (Canon Inc.), 20 August, 1987 (20.08.87), Claims; examples (Family: none)	1-16
P, X	US 2002/0067399 A1 (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 June, 2002 (06.06.02), Claims; examples & JP 2001-342373 A	1-16
E, X	JP 2002-249677 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 September, 2002 (06.09.02), Claims; examples (Family: none)	1-16
P, A	WO 02/8340 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 31 January, 2002 (31.01.02), Claims; examples & JP 2002-105349 A	1-16

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C09D11/00, C09B47/20, B41M5/00, B41J2/01		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C09D11/00-11/20, C09B47/20, B41M5/00-5/40, B41J2/00-2/21		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAS ONLINE		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 297044 A2 (CIBA-GEIGY AG) 1988. 12. 28, 実施例11&DE 3873840 A1&JP 1-22970 A	14
X	DE 3843605 A1 (Hoechst AG) 1990. 06. 28, 実施例147&EP 374911 A1&US 5128455 A&JP 2-222461 A	14
X	JP 4-97889 A (東洋インキ製造株式会社) 1992. 03. 30, 化合物 (e), (f), 合成例3 (ファミリーなし)	14
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
19.09.02	15.10.02	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 井上 千弥子	4V 9356
	電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2000-303009 A (日本化薬株式会社) 2000. 10. 31, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-16
A	J P 6-57653 A (日本化薬株式会社) 1994. 03. 01, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-16
A	J P 62-190273 A (キャノン株式会社) 1987. 08. 20, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-16
PX	US 2002/0067399 A1 (富士写真フイルム株式会社) 2002. 06. 06, 特許請求の範囲, 実施例 & J P 2001-342373 A	1-16
EX	J P 2002-249677 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 09. 06, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-16
PA	WO 02/8340 A1 (日本化薬株式会社) 2002. 01. 31, 特許請求の範囲, 実施例 & J P 2002-105349 A	1-16

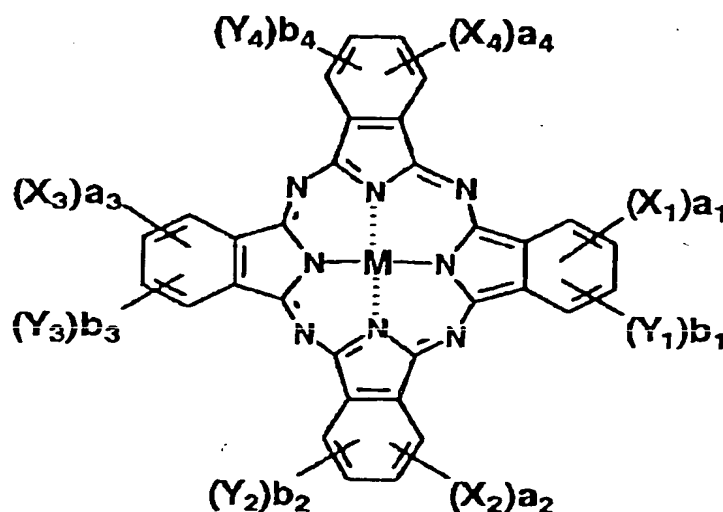
様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)

<WO 03/000811>

Claim

1. An ink, characterized by containing at least one kind of compounds selected from the phthalocyanine compounds expressed by the under mentioned general formulae (I), (II), (III), and (IV),

General formula (1)



in the general formula (I), X1, X2, X3 and X4 show respectively independently -SO-Z and/or -SO₂-Z, and herein, Z shows respectively independently substitutional or substitution-free alkyl group, substitutional or substitution-free cycloalkyl group, substitutional or substitution-free alkenyl group, substitutional or substitution-free aralkyl group, substitutional or substitution-free aryl group, and

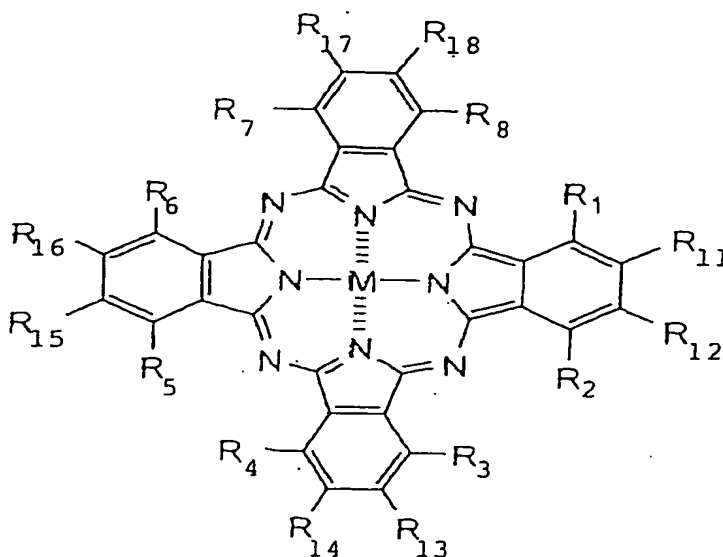
substitutional or substitution-free heterocyclic group,
Y1, Y2, Y3 and Y4 show respectively independently
hydrogen atom, halogen atom, alkyl group, cycloalkyl group,
alkenyl group, aralkyl group, aryl group, heterocyclic
group, cyano group, hydroxyl group, nitro group, amino
group, alkylamino group, alkoxy group, aryloxy group,
amido group, arylamino group, ureide group,
sulfamoylamino group, alkylthio group, arylthio group,
alkoxycarbonylamino group, sulfonamide group, carbomoyl
group, alkoxycarbonyl group, heterocyclicoxy group, azo
group, acyloxy group, carbamoyloxy group, silyloxy group,
aryloxycarbonyl group, aryloxycarbonylamino group,
imide group, heterocyclicthio group, phosphoryl group,
or acyl group, and these groups may have further
substitutional groups,

at least one of X1, X2, X3, X4, Y1, Y2, Y3 and Y4
show the substitutional group of more than 2 carbon atoms,
and the sum total of the carbon atoms of the substitutional
group shown with X1, X2, X3, X4, Y1, Y2, Y3, and Y4 is
more than 8,

a1 to a4 and b1 to b4 show respectively the number
of the substitutional groups of X1 to X4 and Y1 to Y4,
and a1 to a4 show respectively independently the integers
of 0 to 4, but are not 0 simultaneously, and b1 to b4
show respectively independently the integers of 0 to 4,

M shows the hydrogen atom, metallic elements or oxides thereof, hydroxide or halide,

General formula (II)



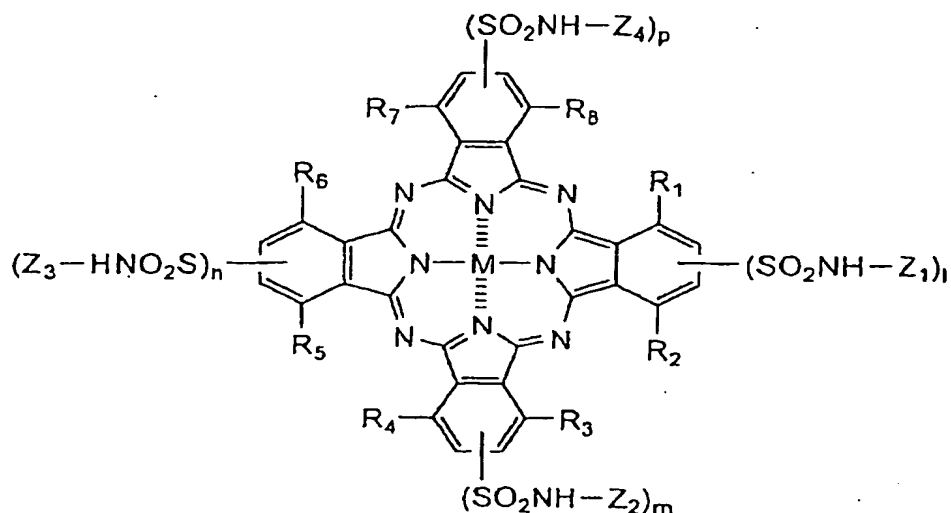
in the general formula (II), R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, and R8 show respectively independently hydrogen atom, halogen atom, alkyl group, cycloalkyl group, alkenyl group, aralkyl group, aryl group, heterocyclic group, cyano group, hydroxyl group, nitro group, amino group, alkylamino group, alkoxy group, aryloxy group, amido group, arylamino group, ureide group, sulfamoylamino group, alkylthio group, arylthio group, alkoxycarbonylamino group, sulfonamide group, carbomoyl group, sulfamoyl group, alkoxycarbonyl group, heterocyclicoxy group, azo group, acyloxy group, carbamoyloxy group, silyloxy group, aryloxy carbonyl group, aryloxy carbonylamino group,

imide group, heterocyclicthio group, phosphoryl group, or acyl group, and these groups may have further substitutional groups,

R11, R12, R13, R14, R15, R16, R17 and R18 show respectively independently the hydrogen atom, halogen atom or substitutional sulfamoyl group,

in regard to respective R11 and R12, R13 and R14, R15 and R16, and R17 and R18, at least any one shows substitutional sulfamoyl group, and at least one of substitutional sulfamoyl groups existing more than 4 has the substitutional group of more than 2 carbon atoms, and the sum total of carbon atoms of the substitutional groups shown with R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R11, R12, R13, R14, R15, R16, R17, and R18 is more than 8,

M shows the hydrogen atom, metallic elements, metallic oxide, metallic hydroxide or metallic halide, General formula (III)



in the general formula (III), R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, and R8 show respectively independently hydrogen atom, halogen atom, alkyl group, cycloalkyl group, alkenyl group, aralkyl group, aryl group, heterocyclic group, cyano group, hydroxyl group, nitro group, amino group, alkylamino group, alkoxy group, aryloxy group, amido group, arylamino group, ureide group, sulfamoylamino group, alkylthio group, arylthio group, alkoxycarbonylamino group, sulfonamide group, carbomoyl group, sulfamoyl group, alkoxycarbonyl group, heterocyclicoxy group, azo group, acyloxy group, carbamoyloxy group, silyloxy group, aryloxy carbonyl group, aryloxy carbonylamino group, imide group, heterocyclicthio group, phosphoryl group, or acyl group, and these groups may have further substitutional groups,

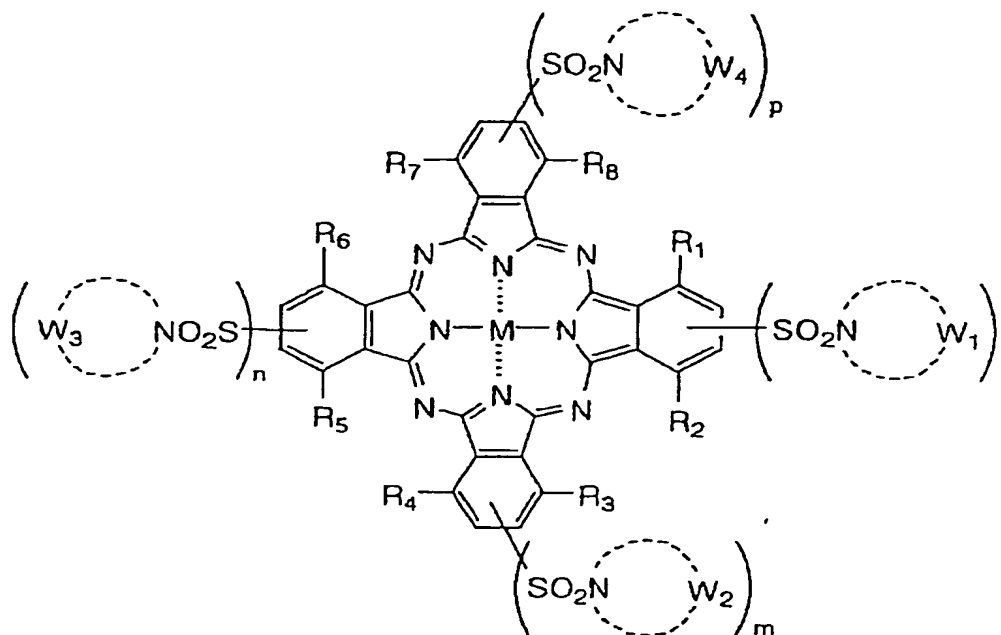
Z1, Z2, Z3, and Z4 show respectively independently substitutional or substitution-free heterocyclic group, and at least one of Z1, Z2, Z3, Z4, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, and R8 has the substitutional group of more than 2 carbon atoms, and the sum total of carbon atoms of the substitutional group substituted to Z1, Z2, Z3, Z4, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, and R8 is more than 8,

l, m, n, and p show respectively independently the integer 1 or 2,

M shows the hydrogen atom, metallic elements,

metallic oxide, metallic hydroxide or halide,

General formula (IV)



in the general formula (IV), R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, and R8 show respectively independently hydrogen atom, halogen atom, alkyl group, cycloalkyl group, alkenyl group, aralkyl group, aryl group, heterocyclic group, cyano group, hydroxyl group, nitro group, amino group, alkylamino group, alkoxy group, aryloxy group, amido group, arylamino group, ureide group, sulfamoylamino group, alkylthio group, arylthio group, alkoxycarbonylamino group, sulfonamide group, carbomoyl group, sulfamoyl group, alkoxycarbonyl group, heterocyclic oxy group, azo group, acyloxy group, carbamoyloxy group, silyloxy group,

aryloxycarbonyl group, aryloxycarbonylamino group, imide group, heterocyclicthio group, phosphoryl group, or acyl group, and these groups may have further substitutional groups,

W1, W2, W3, and W4 show respectively independently the atomic groups necessary to form nitrogenous heterocycle or condensed ring of said heterocycle or other ring, and at least one of heterocycles formed by W1, W2, W3, and W4 has the substitutional group of more than 2 carbon atoms, and the sum total of carbon atoms of the substitutional group further substituted to the groups expressed with W1, W2, W3, and W4 is more than 8,

l, m, n, and p show respectively independently the integer 1 or 2,

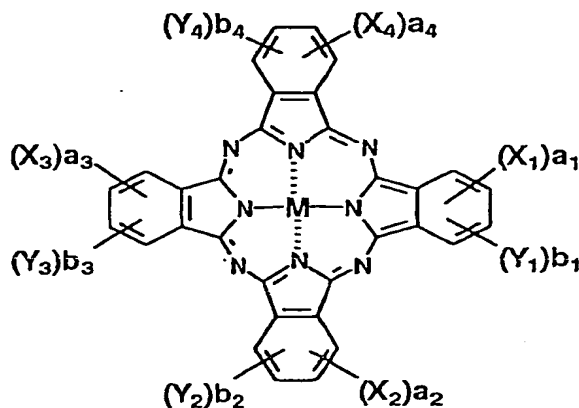
M shows the hydrogen atom, metallic elements, metallic oxide, metallic hydroxide or halide.

<WO 02/060994>

Claim

1. An ink, characterized by containing at least one kind of compounds selected from the phthalocyanine compounds expressed by the under mentioned general formulae (I), and (II),

General formula (I)



in the general formula, X1, X2, X3 and X4 show respectively independently any one of -SO-Z and -SO₂-Z, and herein, Z shows independently substitutional or substitution-free alkyl group, substitutional or substitution-free cycloalkyl group, substitutional or substitution-free alkenyl group, substitutional or substitution-free aralkyl group, substitutional or substitution-free aryl group, or substitutional or

substitution-free heterocyclic group,

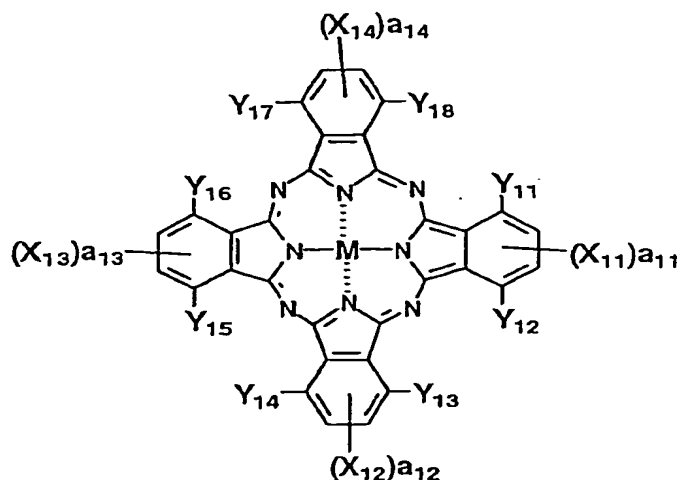
Y1, Y2, Y3 and Y4 show respectively independently hydrogenatom, halogenatom, alkyl group, cycloalkyl group, alkenyl group, aralkyl group, aryl group, heterocyclic group, cyano group, hydroxyl group, nitro group, amino group, alkylamino group, alkoxy group, aryloxy group, amido group, arylamino group, ureide group, sulfamoylamino group, alkylthio group, arylthio group, alkoxycarbonylamino group, sulfonamide group, carbomoyl group, alkoxycarbonyl group, heterocyclic oxy group, azo group, acyloxy group, carbamoyloxy group, silyloxy group, aryloxycarbonyl group, aryloxycarbonylamino group, imide group, heterocyclicthio group, phosphoryl group, acyl group, or ionic hydrophilic group, and these groups may have further substitutional groups,

a1 to a4 and b1 to b4 show respectively the number of the substitutional groups of X1 to X4 and Y1 to Y4, and a1 to a4 are respectively independently the integers of 0 to 4, but are not 0 simultaneously, and b1 to b4 show respectively independently the integers of 0 to 4,

M shows the hydrogen atom, metallic elements or oxides thereof, hydroxide or halide,

at least one of X1, X2, X3 X4, Y1, Y2, Y3 and Y4 is the ionic hydrophilic group, or a group having the ionic hydrophilic group as the substitutional group,

General formula (II)



in the formula, X11, X12, X13, and X14 show respectively independently $-SO_2NR_1R_2$ and/or the sulfo group, and all of X11, X12, X13, and X14 do not become the sulfo group simultaneously, and herein in case a plurality of R1 exist, those show respectively independently the hydrogen atom, substitutional or substitution-free group alkyl group, substitutional or substitution-free cycloalkyl group, substitutional or substitution-free alkenyl group, substitutional or substitution-free aralkyl group, substitutional or substitution-free aryl group, and substitutional or substitution-free heterocyclic group, and in case a plurality of R2 exist, those show respectively independently substitutional or substitution-free group

alkyl group, substitutional or substitution-free cycloalkyl group, substitutional or substitution-free alkenyl group, substitutional or substitution-free aralkyl group, substitutional or substitution-free aryl group, and substitutional or substitution-free heterocyclic group, and R1 and R2 may combine each other to form nitrogenous heterocycle of 5 to 6 members,

Y11, Y12, Y13, Y14, Y15, Y16, Y17 and Y18 show respectively independently hydrogen atom, halogen atom, alkyl group, cycloalkyl group, alkenyl group, aralkyl group, aryl group, heterocyclic group, cyano group, hydroxyl group, nitro group, aminogroup, alkylamino group, alkoxy group, aryloxy group, amidogroup, arylamino group, ureide group, sulfamoylamino group, alkylthio group, arylthio group, alkoxycarbonylamino group, sulfonamide group, carbomoyl group, alkoxycarbonyl group, heterocyclic oxy group, azo group, acyloxy group, carbamoyloxy group, silyloxy group, aryloxycarbonyl group, aryloxycarbonylamino group, imide group, heterocyclicthio group, phosphoryl group, acyl group, or ionic hydrophilic group, and these groups may have further substitutional groups, and a11 to a14 show respectively the number of the substitutional groups of X11 to X14 and show respectively independently the integers of 0 to 2, but do not become 0 simultaneously,

M shows the hydrogen atom, metallic elements or oxides thereof, hydroxide or halide, and

at least one of X11, X12, X13 X14, Y11, Y12, Y13, Y14, Y15, Y16, Y17 and Y18 is the ionic hydrophilic group, or a group having the ionic hydrophilic group as the substitutional group.